

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|--|--|---|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : A01N 57/20 // (A01N 57/20, 47:36, 47:06, 43:90, 43:824, 43:80, 43:70, 43:50, 43:40, 43:10, 41:10, 39:04, 37:40, 37:22, 33:18) | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/08936 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. Februar 2000 (24.02.00) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05796 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. August 1999 (10.08.99) (30) Prioritätsdaten: 198 36 737.6 13. August 1998 (13.08.98) DE 199 19 993.0 30. April 1999 (30.04.99) DE (71) Anmelder: HOECHST SCHERING AGREVO GMBH [DE/DE]; Mirastrasse 54, D-13509 Berlin (DE). (72) Erfinder: HACKER, Erwin; Margarethenstrasse 16, D-65239 Hochheim (DE). BIERINGER, Hermann; Eichenweg 26, D-65817 Eppstein (DE). WILLMS, Lothar; Königsteiner Strasse 50, D-65719 Hofheim (DE). | | (81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CR, CU, CZ, DM, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UZ, VN, YU, ZA, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> | |
| (54) Title: HERBICIDES FOR TOLERANT OR RESISTANT CORN CULTURES (54) Bezeichnung: HERBIZIDE MITTEL FÜR TOLERANTE ODER RESISTENTE MAISKULTUREN (57) Abstract <p>In order to control weeds in corn cultures consisting of tolerant or resistant mutants or transgenic corn plants, herbicide combinations (A) + (B), optionally in the presence of safeners, are particularly suitable, said combinations having an active content of: (A) herbicides exhibiting broad-spectrum effectiveness from group (A1) glufosinate(salts) and allied compounds; (A2) glyphosate(salts) and allied compounds such as sulfosate and (A3) imidazolinones, (A4) herbicidal azoles from the group of protoporphyrinogen oxidase inhibitors (PPO inhibitors) (A5) cyclohexanedion herbicides and (A6) heteroaryloxyphenoxy propionic acid herbicides and (B) one or more herbicides from the group of compounds consisting of (B0) one or more herbicides structurally different from the above-mentioned group (A), or (B1) herbicides exhibiting activity against monocotyledonous and dicotyledonous weeds with an effect on both the foliage and the soil or (B2) herbicides which can be selectively used in corn against dicotyledonous weeds, (B3) herbicides having an effect on both the foliage and the soil and which can be selectively used in corn primarily against dicotyledonous weeds or herbicides from several groups consisting of (B0) to (B3) and the corn cultures exhibiting tolerance in relation to the herbicides (A) and (B), optionally in the presence of safeners, contained in said combination.</p> (57) Zusammenfassung <p>Zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Mais, der aus toleranten oder resistenten Mutanten oder transgenen Maispflanzen besteht, eignen sich Herbizid-Kombinationen (A) + (B), gegebenenfalls in Gegenwart von Safenem, mit einem wirksamen Gehalt an (A) breitwirksamen Herbiziden aus der Gruppe (A1) Glufosinate(salze) und verwandter Verbindungen; (A2) Glyphosate(salze) und verwandte Verbindungen wie Sulfosate; (A3) Imidazolinone; (A4) herbiziden Azolen aus der Gruppe der Hemmstoffe der Protoporphyrinogen-oxidase (PPO-Hemmstoffe); (A5) Cyclohexandion-Herbiziden und (A6) Heteroaryloxyphenoxypropionsäure-Herbiziden und (B) einem oder mehreren Herbiziden aus der Gruppe der Verbindungen, welche aus (B0) einem oder mehreren strukturell anderen Herbiziden aus der genannten Gruppe (A) oder (B1) gegen monokotyle und dikotyle Schadpflanzen wirksame Herbiziden mit Blatt- und Bodenwirkung oder (B2) selektiv in Mais gegen Dikotyle einsetzbare Herbizide oder (B3) Herbizide, die blattwirksam und bodenwirksam sind und selektiv in Mais überwiegend gegen dikotyle Schadpflanzen eingesetzt werden können, oder aus Herbiziden aus mehreren der Gruppen (B0) bis (B3) besteht, aufweist und die Maiskulturen gegenüber den in der Kombination enthaltenen Herbiziden (A) und (B), gegebenenfalls in Gegenwart von Safenem, tolerant sind.</p> | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | | | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | ML | Mali | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MN | Mongolei | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MR | Mauretanien | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MW | Malawi | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | MX | Mexiko | | |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CM | Kamerun | | Korea | PL | Polen | | |
| CN | China | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CU | Kuba | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CZ | Tschechische Republik | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| DE | Deutschland | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DK | Dänemark | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| EE | Estland | LR | Liberia | SG | Singapur | | |

Beschreibung

Herbizide Mittel für tolerante oder resistente Maiskulturen

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Pflanzenschutzmittel, die gegen Schadpflanzen in toleranten oder resistenten Kulturen von Mais eingesetzt werden können und als Herbizidwirkstoffe eine Kombination von zwei oder mehreren Herbiziden enthalten.

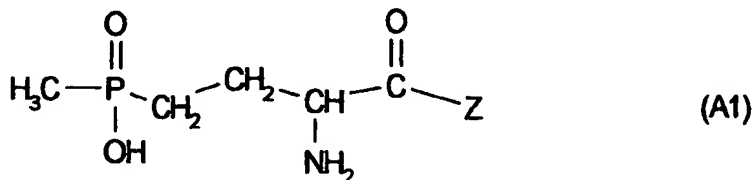
Mit der Einführung von toleranten oder resistenten Maissorten und -linien, insbesondere von transgenen Maissorten und -linien, wird das herkömmliche Unkrautbekämpfungssystem um neue, per se in herkömmlichen Maissorten nicht-selektive Wirkstoffe ergänzt. Die Wirkstoffe sind beispielsweise die bekannte breitwirksame Herbizide wie Glyphosate, Sulfosate, Glufosinate, Bialaphos und Imidazolinon-Herbizide [Herbizide (A)], die nunmehr in den jeweils für sie entwickelten toleranten Kulturen eingesetzt werden können. Die Wirksamkeit dieser Herbizide gegen Schadpflanzen in den toleranten Kulturen liegt auf einem hohen Niveau, hängt jedoch - ähnlich wie bei anderen Herbizidbehandlungen - von der Art des eingesetzten Herbizids, dessen Aufwandmenge, der jeweiligen Zubereitungsform, den jeweils zu bekämpfenden Schadpflanzen, den Klima- und Bodenverhältnissen, etc. ab. Ferner weisen die Herbizide Schwächen (Lücken) gegen spezielle Arten von Schadpflanzen auf. Ein weiteres Kriterium ist die Dauer der Wirkung bzw. die Abbaugeschwindigkeit des Herbizids. Zu berücksichtigen sind gegebenenfalls auch Veränderungen in der Empfindlichkeit von Schadpflanzen, die bei längerer Anwendung der Herbizide oder geographisch begrenzt auftreten können. Wirkungsverluste bei einzelnen Pflanzen lassen sich nur bedingt, wenn überhaupt, durch höhere Aufwandmengen der Herbizide ausgleichen. Außerdem besteht immer Bedarf für Methoden, die Herbizidwirkung mit geringerer Aufwandmenge an Wirkstoffen zu erreichen. Eine geringere Aufwandmenge reduziert nicht nur die für die Applikation erforderliche Menge eines Wirkstoffs, sondern reduziert in der Regel auch die Menge an nötigen Formulierungshilfsmitteln. Beides verringert den wirtschaftlichen Aufwand und verbessert die ökologische Verträglichkeit der Herbizidbehandlung.

Eine Möglichkeit zur Verbesserung des Anwendungsprofils eines Herbizids kann in der Kombination des Wirkstoffs mit einem oder mehreren anderen Wirkstoffen bestehen, welche die gewünschten zusätzlichen Eigenschaften beisteuern. Allerdings treten bei der kombinierten Anwendung mehrerer Wirkstoffe nicht selten Phänomene der physikalischen und biologischen Unverträglichkeit auf, z. B. mangelnde Stabilität einer Coformulierung, Zersetzung eines Wirkstoffes bzw. Antagonismus der Wirkstoffe. Erwünscht dagegen sind Kombinationen von Wirkstoffen mit günstigem Wirkungsprofil, hoher Stabilität und möglichst synergistisch verstärkter Wirkung, welche eine Reduzierung der Aufwandmenge im Vergleich zur Einzelapplikation der zu kombinierenden Wirkstoffe erlaubt.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Wirkstoffe aus der Gruppe der genannten breitwirksamen Herbizide (A) in Kombination mit anderen Herbiziden aus der Gruppe (A) und gegebenenfalls bestimmten Herbiziden (B) in besonders günstiger Weise zusammenwirken, wenn sie in den Maiskulturen eingesetzt werden, die für die selektive Anwendung der erstgenannten Herbizide geeignet sind.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von Herbizid-Kombinationen zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Maiskulturen, dadurch gekennzeichnet, daß die jeweilige Herbizid-Kombination einen synergistisch wirksamen Gehalt an

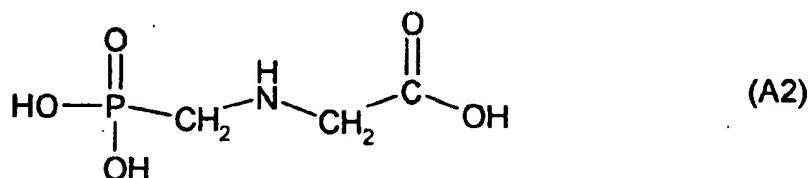
- (A) einem breitwirksamen Herbizid aus der Gruppe der Verbindungen, welche aus
(A1) Verbindungen der Formeln (A1),



worin Z einen Rest der Formel -OH oder einen Peptidrest der Formel
-NHCH(CH₃)CONHCH(CH₃)COOH oder
-NHCH(CH₃)CONHCH[CH₂CH(CH₃)₂]COOH bedeutet, und deren

Estern und Salzen, vorzugsweise Glufosinate und dessen Salzen mit Säuren und Basen, insbesondere Glufosinate-ammonium, L-Glufosinate oder dessen Salzen, Bialaphos und dessen Salzen mit Säuren und Basen und anderen Phosphinothricin-derivaten,

(A2) Verbindungen der Formel (A2) und deren Estern und Salzen,



vorzugsweise Glyphosate und dessen Alkalimetallsalzen oder Salzen mit Aminen, insbesondere Glyphosate-isopropylammonium, und Sulfosate,

(A3) Imidazolinonen, vorzugsweise Imazethapyr, Imazapyr, Imazamethabenz, Imazamethabenz-methyl, Imazaquin, Imazamox, Imazapic (AC 263,222) und deren Salzen und

(A4) herbiziden Azolen aus der Gruppe der Hemmstoffe der Protoporphyrinogen-oxidase (PPO-Hemmstoffe) wie WC9717 (= CGA276854),

(A5) Cyclohexandion-Herbiziden und gegebenenfalls auch

(A6) Heteroaryloxyphenoxypropionsäure-Herbiziden besteht,

und

(B) einem oder mehreren Herbiziden aus der Gruppe der Verbindungen, welche aus

(B0) einem oder mehreren strukturell anderen Herbiziden aus der genannten Gruppe (A) und/oder

(B1) gegen monokotyle und dikotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit Blatt- und Bodenwirkung und/oder

(B2) selektiv in Mais gegen Dikotyle einsetzbare Herbiziden und/oder

(B3) Herbiziden, die blattwirksam und bodenwirksam sind und selektiv in Mais überwiegend gegen dikotyle Schadpflanzen eingesetzt werden

können, .

besteht,

aufweist und die Maiskulturen gegenüber den in der Kombination enthaltenen Herbiziden (A) und (B), gegebenenfalls in Gegenwart von Safenern, tolerant sind.

Mit "strukturell anderen Herbiziden aus der genannten Gruppe (A)" kommen in der Gruppe (B0) nur Herbizide in Frage, die von der Definition der Gruppe (A) umfaßt sind, jedoch in der jeweiligen Kombination nicht als Komponente (A) enthalten sind.

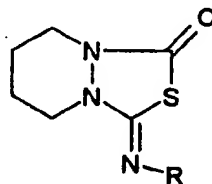
Neben den erfindungsgemäßen Herbizid-Kombinationen können weitere Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und im Pflanzenschutz übliche Hilfsstoffe und Formulierungshilfsmittel verwendet werden.

Die synergistischen Wirkungen werden bei gemeinsamer Ausbringung der Wirkstoffe (A) und (B) beobachtet, können jedoch auch bei zeitlich getrennter Anwendung (Splitting) festgestellt werden. Möglich ist auch die Anwendung der Herbizide oder der Herbizid-Kombinationen in mehreren Portionen (Sequenzanwendung), z. B. nach Anwendungen im Voraufbau, gefolgt von Nachaufbau-Applikationen oder nach frühen Nachaufbauanwendungen, gefolgt von Applikationen im mittleren oder späten Nachaufbau. Bevorzugt ist dabei die simultane Anwendung der Wirkstoffe der jeweiligen Kombination, gegebenenfalls in mehreren Portionen. Aber auch die zeitversetzte Anwendung der Einzelwirkstoffe einer Kombination ist möglich und kann im Einzelfall vorteilhaft sein. In diese Systemanwendung können auch andere Pflanzenschutzmittel wie Fungizide, Insektizide, Akarizide etc. und/oder verschiedene Hilfsstoffe, Adjuvantien und/oder Düngergaben integriert werden.

Die synergistischen Effekte erlauben eine Reduktion der Aufwandmengen der Einzelwirkstoffe, eine höhere Wirkungsstärke gegenüber derselben Schadpflanzentyp bei gleicher Aufwandmenge, die Kontrolle bislang nicht erfasster Arten (Lücken), eine Ausdehnung des Anwendungszeitraums und/oder eine Reduzierung der Anzahl notwendiger Einzelanwendungen und - als Resultat für den Anwender - ökonomisch und ökologisch vorteilhaftere Unkrautbekämpfungssysteme.

Bespielsweise werden durch die erfindungsgemäßen Kombinationen aus (A)+(B) synergistische Wirkungssteigerungen möglich, die weit und in unerwarteter Weise über die Wirkungen hinausgehen, die mit den Einzelwirkstoffen (A) und (B) erreicht werden.

In WO-A-98/09525 ist bereits ein Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern in transgenen Kulturen beschrieben, welche gegenüber phosphorhaltigen Herbiziden wie Glufosinate oder Glyphosate resistent sind, wobei Herbizid-Kombinationen eingesetzt werden, welche Glufosinate oder Glyphosate und mindestens ein Herbizid aus der Gruppe Prosulfuron, Primisulfuron, Dicamba, Pyridate, Dimethenamid, Metolachlor, Flumeturon, Propaquizafop, Atrazin, Clodinafop, Norflurazone, Ametryn, Terbutylazin, Simazin, Prometryn, NOA-402989 (3-Phenyl-4-hydroxy-6-chlorpyridazin), eine Verbindung der Formel,



worin R = 4-Chlor-2-fluor-5-(methoxycarbonylmethylthio)-phenyl bedeutet, (bekannt aus US-A-4671819), CGA276854 = 2-Chlor-5-(3-methyl-2,6-dioxo-4-trifluormethyl-3,6-dihydro-2H-pyrimidin-1-yl)-benzoesäure-1-allyloxycarbonyl-1-methylethyl-ester (= WC9717, bekannt aus US-A-5183492) und 2-{N-[N-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-aminosulfonyl}-benzoesäure-4-oxetanylester (bekannt aus EP-A-496701) enthalten. Einzelheiten über die erzielbaren oder erzielten Effekte gehen aus der Druckschrift WO-A-98/09525 nicht hervor. Beispiele zu synergistischen Effekten oder zur Durchführung des Verfahrens in bestimmten Kulturen fehlen ebenso wie konkrete Kombinationen aus zwei, drei oder weiteren Herbiziden.

Aus DE-A-2856260 sind bereits einige Herbizid-Kombinationen mit Glufosinate oder L-Glufosinate und anderen Herbiziden wie Alloxidim, Linuron, MCPA, 2,4-D, Dicamba, Triclopyr, 2,4,5-T, MCPB und anderen bekannt.

Aus WO-A-92/083 53 und EP-A 0 252 237 sind bereits einige Herbizid-Kombinationen mit Glufosinate oder Glyphosate und anderen Herbiziden aus der

Sulfonylharnstoffreihe wie Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Rimsulfuron u.a. bekannt.

Die Anwendung der Kombinationen zur Bekämpfung von Schädipflanzen ist in den Druckschriften nur an wenigen Pflanzenspezies oder aber an keinem Beispiel gezeigt worden.

In eigenen Versuchen wurde gefunden, daß überraschenderweise große Unterschiede zwischen der Verwendbarkeit der in WO-A-98/09525 und den anderen Referenzen erwähnten Herbizid-Kombinationen und auch anderer neuartiger Herbizid-Kombinationen in Pflanzenkulturen bestehen.

Erfindungsgemäß werden Herbizid-Kombinationen bereitgestellt, die in tolerantten Maiskulturen besonders günstig eingesetzt werden können.

Die Verbindungen der Formel (A1) bis (A5) sind bekannt oder können analog bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die Formel (A1) umfaßt alle Stereoisomeren und deren Gemische, insbesondere das Racemat und das jeweils biologisch wirksame Enantiomere, z. B. L-Glufosinate und dessen Salze. Beispiele für Wirkstoffe der Formel (A1) sind folgende:

- (A1.1) Glufosinate im engeren Sinne, d. h. D,L-2-Amino-4-[hydroxy(methyl)phosphinyl]-butansäure,
- (A1.2) Glufosinate-monoammoniumsalz,
- (A1.3) L-Glufosinate, L- oder (2S)-2-Amino-4-[hydroxy(methyl)phosphinyl]-butansäure (= Phosphinothricin),
- (A1.4) L-Glufosinate-monoammoniumsalz,
- (A1.5) Bialaphos (oder Bilanafos), d.h. L-2-Amino-4-[hydroxy(methyl)phosphinyl]-butanoyl-L-alanyl-L-alanin, insbesondere dessen Natriumsalz.

Die genannten Herbizide (A1.1) bis (A1.5) werden über die grünen Teile der Pflanzen aufgenommen und sind als Breitspektrum-Herbizide oder Totalherbizide bekannt; sie sind Hemmstoffe des Enzyms Glufaminsynthetase in Pflanzen; siehe "The Pesticide Manual" 11th Edition, British Crop Protection Council 1997, S. 643-645 bzw. 120-121. Während ein Einsatzgebiet im Nachauflauf-Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern und Ungräsern in Plantagen-Kulturen und auf Nichtkulturland sowie mittels spezieller Applikationstechniken auch zur Zwischenreihenbekämpfung in landwirtschaftlichen Flächenkulturen wie Mais, Baumwolle u.a. besteht, nimmt die Bedeutung der Verwendung als selektive Herbizide in resistenten transgenen Pflanzenkulturen zu.

Glufosinate wird üblicherweise in Form eines Salzes, vorzugsweise des Ammoniumsalzes eingesetzt. Das Racemat von Glufosinate bzw. Glufosinate-ammonium wird alleine üblicherweise in Dosierungen ausgebracht, die zwischen 200 und 2000 g AS/ha (= g a.i./ha = Gramm Aktivsubstanz pro Hektar) liegen. Glufosinate ist in diesen Dosierungen vor allem dann wirksam, wenn es über grüne Pflanzenteile aufgenommen wird. Da es im Boden mikrobiell innerhalb weniger Tage abgebaut wird, hat es keine Dauerwirkung im Boden. Ähnliches gilt auch für den verwandten Wirkstoff Bialaphos-Natrium (auch Bilanafos-Natrium); siehe "The Pesticide Manual" 11th Ed., British Crop Protection Council 1997 S. 120-121.

In den erfindungsgemäßen Kombinationen benötigt man in der Regel deutlich weniger Wirkstoff (A1), beispielsweise eine Aufwandmenge im Bereich von 20 bis 800, vorzugsweise 20 bis 600 Gramm Aktivsubstanz Glufosinate pro Hektar (g AS/ha oder g a.i./ha). Entsprechende Mengen, vorzugsweise in Mol pro Hektar umgerechnete Mengen, gelten auch für Glufosinate-ammonium und Bialafos bzw. Bialafos-Natrium.

Die Kombinationen mit den blattwirksamen Herbiziden (A1) werden zweckmäßig in Maiskulturen eingesetzt, die gegenüber den Verbindungen (A1) resistent oder tolerant sind. Einige tolerante Maiskulturen, die gentechnisch erzeugt wurden, sind bereits bekannt und werden in der Praxis eingesetzt; vgl. Artikel in der Zeitschrift "Zuckerrübe" 47. Jahrgang (1998), S. 217 ff.; zur Herstellung transgener Pflanzen, die gegen Glufosinate resistent sind, vgl. EP-A-0242246, EP-A-242236, EP-A-

257542, EP-A-275957, EP-A-0513054).

Beispiele für Verbindungen (A2) sind

- (A2.1) Glyphosate, d. h. N-(Phosphonomethyl)-glycin,
- (A2.2) Glyphosate-monoisopropylammoniumsalz,
- (A2.3) Glyphosate-natriumsalz,
- (A2.4) Sulfosate, d. h. N-(Phosphonomethyl)-glycin-trimesiumsalz = N-(Phosphonomethyl)-glycin-trimethylsulfoxoniumsalz,

Glyphosate wird üblicherweise in Form eines Salzes, vorzugsweise des Monoisopropylammoniumsalzes oder des Trimethylsulfoxoniumsalzes (=Trimesiumsalzes = Sulfosate) eingesetzt. Bezogen auf die freie Säure Glyphosate liegt die Einzeldosierung im Bereich von 0,5-5 kg AS/ha. Glyphosate ist unter manchen anwendungstechnischen Aspekten dem Glufosinate ähnlich, jedoch ist es im Gegensatz dazu ein Hemmstoff für des Enzyms 5-Enolpyruvylshikimat-3-phosphat-Syntase in Pflanzen; siehe "The Pesticide Manual" 11th Ed., British Crop Protection Council 1997 S. 646-649. In den erfindungsgemäßen Kombinationen benötigt man in der Regel Aufwandmengen im Bereich von 20 bis 1000, vorzugsweise 20 bis 800 g AS/ha Glyphosate.

Auch für Verbindungen (A2) sind bereits gentechnisch erzeugte tolerante Pflanzen bekannt und in der Praxis eingeführt worden; vgl. "Zuckerrübe" 47. Jahrgang (1998), S. 217 ff.; vgl. auch WO 92/00377, EP-A-115673, EP-A-409815.

Beispiele für Imidazolinon-Herbizide (A3) sind

- (A3.1) Imazapyr und dessen Salze und Ester,
- (A3.2) Imazethapyr und dessen Salze und Ester,
- (A3.3) Imazamethabenz und dessen Salze und Ester,
- (A3.4) Imazamethabenz-methyl,
- (A3.5) Imazamox und dessen Salze und Ester,
- (A3.6) Imazaquin und dessen Salze und Ester, z. B. das Ammoniumsalz,
- (A3.7) Imazapic (AC 263,222) und dessen Salze und Ester, z. B. das

Ammoniumsalz,

Die Herbizide hemmen das Enzym Acetolactatsynthase (ALS) und damit die Proteinsynthese in Pflanzen; sie sind sowohl boden- als auch blattwirksam und weisen teilweise Selektivitäten in Kulturen auf; vgl. "The Pesticide Manual" 11th Ed., British Crop Protection Council 1997 S. 697-699 zu (A3.1); S. 701-703 zu (A3.2), S. 694-696 zu (A3.3) und (A3.4), S. 696-697 zu (A3.5), S. 699-701 zu (A3.6) und S. 5 und 6, referiert unter AC 263,222 (zu A3.7). Die Aufwandmengen der Herbizide sind üblicherweise zwischen 0,001 und 2 kg AS/ha. In den erfindungsgemäßen Kombinationen liegen sie im Bereich von 10 bis 200 g AS/ha.

Die Kombinationen mit Imidazolinonen werden zweckmäßig in Maiskulturen eingesetzt, die gegenüber den Imidazolinonen resistent sind. Derartige tolerante Kulturen sind bereits bekannt. EP-A-0360750 beschreibt z.B. die Herstellung von ALS-inhibitor-toleranten Pflanzen durch Selektionsverfahren oder gentechnische Verfahren. Die Herbizid-Toleranz der Pflanzen wird hierbei durch einen erhöhten ALS-Gehalt in den Pflanzen erzeugt. US-A-5,198,599 beschreibt sulfonylharnstoff- und imidazolinon-tolerante Pflanzen, die durch Selektionsverfahren gewonnen wurden.

Beispiele für PPO-Hemmstoffe (A4) sind:

- (A4.1) Pyraflufen und dessen Ester wie Pyraflufen-ethyl,
- (A4.2) Carfentrazone und dessen Ester wie Carfentrazone-ethyl,
- (A4.3) Oxadiargyl
- (A4.4) Sulfentrazone
- (A4.5) WC9717 oder CGA276854 = 2-Chlor-5-(3-methyl-2,6-dioxo-4-trifluormethyl-3,6-dihydro-2H-pyrimidin-1-yl)-benzoesäure-1-allyloxycarbonyl-1-methylethyl-ester (bekannt aus US-A-5183492)

Die genannten Azole sind bekannt als Hemmstoffe des Enzyms Protoporphyrinogenoxidase (PPO) in Pflanzen; siehe "The Pesticide Manual" 11th Ed., British Crop Protection Council 1997 S. 1048-1049 zu (A4.1), S. 191-193 zu (A4.2), S. 904-905 zu (A4.3) und S. 1126-1127 zu (A4.4). Tolerante Pflanzenkulturen

sind bereits beschrieben. Die Aufwandmengen der Azole sind in der Regel im Bereich von 5 bis 200 g AS/ha.

Einige gegenüber PPO-Hemmern tolerante Pflanzen sind bereits bekannt.

Beispiele für Cyclohexandion-Herbizide (A5) sind:

- (A5.1) Sethoxydim ("The Pesticide Manual" 11th Ed., British Crop Protection Council 1997 (im folgenden "PM", S. 1101-1103), d. h.
(E,Z)-2-(1-Ethoxyiminobutyl)-5-[2-(ethylthio)-propyl]-3-hydroxy-cyclohex-2-enon,
- (A5.2) Cycloxydim (PM, S. 290-291), d. h.
2-(1-Ethoxyiminobutyl)-3-hydroxy-5-thian-3-ylcyclohex-2-enon,
- (A5.3) Clethodim (PM, S. 250-251), d. h.
2-[(E)1-[(E)-3-Chlorallyloxyimino]-propyl]-5-[2(ethylthio)-propyl]-3-hydroxy-cyclohex-2-enon.
- (A5.4) "Clefoxidim" oder "BAS 625 H" (siehe AG Chem New Compound Review, Vol. 17, 1999, S. 26, herausgegeben von AGRANOVA) (= 2-[1-2-(4-Chlorphenoxy)-propoxyimino)-butyl]-3-oxo-5-thion-3-yl-cyclohex-1-enol),
- (A5.5) Tralkoxidim (PM, S. 1211-1212), d.h. 2-[1-(Ethoxyimino)propyl]-3-hydroxy-5-mesitylcyclohex-2-enon.

Die Herbizide hemmen die Mitosis und damit die Fettsäuresynthese in Pflanzen; sie sind besonders blattwirksam und weisen teilweise Selektivitäten in Kulturen auf. Die Aufwandmengen der Herbizide sind üblicherweise zwischen 0,2 und 1 kg AS/ha. In den erfindungsgemäßen Kombinationen liegen sie im Bereich von 10 bis 1000 g AS/ha. Die Kombinationen mit Cyclohexandionen werden zweckmäßig in Maiskulturen eingesetzt, die gegenüber den Cyclohexandionen resistent sind. Derartige tolerante Kulturen sind bereits bekannt.

Beispiele für Heteroarylphenoxyphenoxypropionsäure-herbizide (A6) sind:

- (A6.1) "Fenoxaprop-P" und dessen Ester wie der Ethylester "Fenoxaprop-P-ethyl" (siehe PM, S. 519-520) (= (R)-2-[4-(6-Chlor-benzoxazolyl)-2-

- yl oxy)-phenoxy]-propionsäure bzw. -ethylester), auch in der Anwendungsform des Razemats "Fenoxaprop" und dessen Ester wie der Ethylester, und/oder
- (A6.2) "Quizalofop-P" und dessen Ester wie der Ethyl- oder Tefurylester (siehe PM, S. 1089-1092) (= (R)-2-[4-(6-Chlor-quinoxalin-2-yloxy)-phenoxy]-propionsäure bzw. -ethylester bzw. -tetrahydrofurfurylester), auch in der Form des Razemats "Quizalofop" und dessen Ester; vgl. auch als speziellen Ester "Propaquizafop" (Verbindung A6.3), und/oder
- (A6.3) "Propaquizafop" (PM, S. 1021-1022), der 2-Isopropylidenaminooxy-ethylester von Quizalofop-P und/oder
- (A6.4) "Fluazifop-P" und dessen Ester wie der Butylester (siehe PM, S. 556-557) (= (R)-2-[4-(5-Trifluormethyl-pyrid-2-yloxy)-phenoxy]-propionsäure bzw. -butylester), auch in der Anwendungsform des Razemats "Fluazifop" und dessen Ester, und/oder
- (A6.5) "Haloxifop-P" und dessen Ester wie der Methylester (siehe PM, S. 660-663) (= (R)-2-[4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-pyrid-2-yloxy)-phenoxy]-propionsäure bzw. -methylester), auch in der Anwendungsform des Razemats "Haloxifop" und dessen Ester wie der Methyl- oder der Etotylester und/oder
- (A6.6) "Cyhalofop" und dessen Ester wie der Butylester (PM, S. 297-298) (= (R)-2-[4-(4-Cyano-2-fluor-phenoxy)-phenoxy]-propionsäure bzw. -butylester und/oder
- (A6.7) "Clodinafop" und dessen Ester wie der Propargylester (PM, s. 251-252) (= (R)-2-[4-(5-Chlor-3-fluor-pyrid-2-yloxy)-phenoxy]-propionsäure bzw. -propargylester).

Die Herbizide (A6) sind als Hemmstoffe der Fettsäurebiosynthese bekannt und werden üblicherweise in Aufwandmengen von 5 - 500 g AS/ha eingesetzt. In den erfindungsgemäßen Kombinationen kann die Aufwandmenge teilweise noch niedriger sein, beispielsweise 1 bis 300 g AS/ha. Die Kombinationen mit den Herbiziden (A6) werden zweckmäßig in Maiskulturen eingesetzt, die gegenüber den Herbiziden tolerant sind; dies ist z.B. praktisch auch in solchen Kulturen der Fall, die gegenüber

Cyclohexandion-Herbiziden (A5) tolerant sind.

Als Kombinationspartner (B) kommen beispielsweise Verbindungen der Untergruppen (B1) bis (B4) in Frage:

(B1) Herbizide, die sowohl blattwirksam als auch bodenwirksam sind und selektiv in Mais gegen Gräser und Dikotyle eingesetzt werden können, beispielsweise die folgenden Verbindungen (Angabe mit dem "common name" und der Referenzstelle aus "The Pesticide Manual" 11th Ed., British Crop Protection Council 1997, abgekürzt "PM"):

- (B1.1) Cyanazine (PM, S. 280-283), d. h. 2-(4-Chlor-6-ethylamino-1,3,5-triazin-2-ylamino)-2-methyl-propionsäurenitril,
- (B1.2) Atrazin (PM, S. 55-57), d. h. N-Ethyl-N'-isopropyl-6-chlor-2,4-diamino-1,3,5-triazin,
- (B1.3) Terbutylazin (PM, S. 1168-1170), d. h. N-Ethyl-N'-tert.-butyl-6-chlor-2,4-diamino-1,3,5-triazin,
- (B1.4) Acetochlor (PM, S. 10-12), d. h. 2-Chlor-N-(ethoxymethyl)-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-acetamid,
- (B1.5) Metolachlor (PM, S. 833-834), d. h. 2-Chlor-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-acetamid,
- (B1.6) Alachlor (PM, S. 23-24), d. h. 2-Chlor-N-(2,6-diethylphenyl)-N-(methoxymethyl)-acetamid,
- (B1.7) Terbutryn (PM, S. 1170-1172), d. h. N-(1,1-Dimethylethyl)-N'-ethyl-6-methylthio-2,4-diamino-1,3,5-triazin,
- (B1.8) Benoxacor (PM, S. 102-103), d. h. 4-Dichloracetyl-3,4-dihydro-3-methyl-2H-1,4-benzoxazin,
- (B1.9) Nicosulfuron (PM, S. 877-879), d. h. 2-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-3-(3-dimethylcarbamoyl-2-pyridylsulfonyl)-harnstoff,
- (B1.10) Rimsulfuron (PM, S. 1095-1097), d. h. 1-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-3-(3-ethylsulfonyl-2-pyridylsulfonyl)-harnstoff,
- (B1.11) Primisulfuron und Ester wie der Methylester (PM, S. 997-999),

- d.h. 2-[4,6-Bis(difluormethoxy)-pyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl]-benzoesäure bzw. -methylester,
- (B1.12) Dimethenamid (PM, S. 409-410), d. h. 2-Chlor-N-(2,4-dimethyl-3-thienyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-acetamid,
- (B1.13) Fluthiamide (BAY FOE 5043, Flufenacet) (PM, S. 82-83), d.h. 4'-Fluor-N-isopropyl-2-(5-trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol-2-yloxy)-acetanilid,
- (B1.14) Sulcotrione (PM, S. 1124-1125), d. h. 2-(2-Chlor-4-mesylobenzoyl)-cyclohexan-1,3-dion,
- (B1.15) Simazin (PM, S. 1106-1108), d. h. 6-Chlor-N,N'-diethyl-2,4-diamino-1,3,5-triazin,
- (B1.16) Mesotrione, d. h. 2-(4-Mesyl-2-nitrobenzoyl)-cyclohexan-1,3-dion (ZA1296, vgl. Weed Science Society of America (WSSA) in WSSA Abstracts 1999, Bd. 39, Seite 65-66, Ziffern 130-132),
- (B1.17) Pentoxamid, d.h. 2-Chlor-N-(2-ethoxyethyl)-N-(2-methyl-1-phenyl-1-propenyl)-acetamid (TKC-94, bekannt aus AG Chem New Compound, Review Vol. 17 (1999), EP-A-206 251),

und, falls Wirkstoffe aus der Gruppe (B1) als racemische Gemische vorliegen, vorzugsweise auch der jeweilige Wirkstoff in der Form des reinen oder angereicherten wirksamen Isomers,

(B2) selektiv in Mais gegen Dikotyle einsetzbare Herbizide, beispielsweise die Verbindungen

- (B2.1) Pendimethalin (PM, S. 937-939), d. h. N-(1-ethylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylidin,
- (B2.2) Pyridate (PM, S. 1064-1066), d. h. Thiokohlensäure-O-(6-Chlor-3-phenyl-pyridazin-4-yl)-S-(octyl)-diester,
- (B2.3) Iodosulfuron (proposed common name) und vorzugsweise der Methylester (vgl. WO 96/41537), d. h. 4-Iod-2-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-benzoesäure bzw. -methylester, bekannt aus WO-A-92/13845,
- (B2.4) Metosulam (PM, S. 836-495), d. h. 2',6'-Dichlor-5,7-dimethoxy-3'-

- methyl-[1,2,4]triazolo[1,5a]pyrimidin-2-sulfonanilid,

(B2.5) Isoxaflutole (PM, S. 737-739), d. h. (5-Cyclopropyl-4-isoxazolyl)[2-(methylsulfonyl)-4-(trifluormethyl)phenyl]methanon,

(B2.6) Metribuzin (PM, S. 4-Amino-6-tert.-butyl-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on,

(B2.7) Cloransulam und vorzugsweise der Methylester (PM, S. 165), d.h. 3-Chlor-2-(5-ethoxy-7-fluor-[1,2,4]triazolo-[1,5-c]pyrimidin-2-ylsulfonamido)benzoesäure oder -methylester,

(B2.8) Flumetsulam (PM, S. 573-574), d. h. 2',6'-Dichlor-5-methyl-[1,2,4]triazolo[1,5a]pyrimidin-2-sulfonanilid und

(B2.9) Linuron (PM, S. 751-753), d. h. 3-(3,4-Dichlorphenyl)-1-methoxy-1-methyl-harnstoff und

(B2.10) Florasulam, d.h. N-(2,6-Difluorphenyl)-8-fluor-5-methoxy-1,2,4-triazolo[1,5C]-pyrimidin-2-sulfonamid
(DE-570, vgl. Zeitschrift Pfl. Krankh. PflSchutz, Sonderblatt XVI, 527-534 81998),

(B2.11) Isoxachlortole, d.h.
(4-Chlor-2-(methylsulfonyl)-phenyl)-(5-cyclopropyl-4-isoxazolyl)-keton, EP-A-470856)

und, falls genannte Wirkstoffe aus der Gruppe (B2) als racemische Gemische vorliegen, vorzugsweise auch der jeweilige Wirkstoff in der Form des reinen oder angereicherten wirksamen Isomers,

- (B3) Herbizide, die blattwirksam und bodenwirksam sind und selektiv in Mais überwiegend gegen dicotyle Schadpflanzen eingesetzt werden können, beispielsweise die Verbindungen:

- (B3.1) Bromoxynil (PM, S. 149-151), d. h. 3,5-Dibrom-4-hydroxy-benzonitril,
- (B3.2) Dicamba (PM, S. 356-357), d. h. 3,6-Dichlor-o-anissäure und deren Salze,
- (B3.3) 2,4-D (PM, S. 323-327), d. h. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und deren Salze und Ester,

- (B3.4) Clopyralid (PM, S. 260-263), d. h. 3,6-Dichlor-2-pyridincarbonsäure und deren Salze und Ester,
- (B3.5) Prosulfuron (PM, S. 1041-1043), d. h. 1-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3-[2-(3,3,3-trifluorpropyl)-phenylsulfonyl]-harnstoff,
- (B3.6) Thifensulfuron und dessen Ester, vorzugsweise der Methylester (PM, S. 1188-1190), d. h. 3-[[[(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino]-carbonyl]-amino]sulfonyl]-2-thiophencarbonsäure bzw. -methylester,
- (B3.7) Carfentrazone und deren Salze und Ester, vorzugsweise der Ethylester (PM, S. 191-193), d. h. 2-Chlor-3-[2-chlor-5-(difluormethyl-4,5-dihydro-3-methyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-yl)-4-fluorphenyl]-propionsäure bzw. -ethylester, wobei Kombinationen mit Verbindung (A4.2) definitionsgemäß keine Herbizid-Kombinationen unterschiedlicher Herbizidwirkstoffe A und B darstellen und somit ausgenommen sind,
- (B3.8) Lab271272 (= Tritosulfuron, CAS Reg. Nr. 142469-14-5; siehe AG Chem New Compound Review, Vol. 17, 1999, S. 24, herausgegeben von AGRANOVA)), d.h. N-[[[4-Methoxy-6-(trifluormethyl)-1,3,5-triazin-2-yl)-amino]-carbonyl]-2-(trifluormethyl)benzolsulfonamid), und
- (B3.9) MCPA (PM, S. 767-769), d.h. (4-Chlor-2-methylphenoxy)essigsäure, und dessen Salze und Ester,
- (B3.10) Halosulfuron und dessen Ester, wie der Methylester (PM, S. 657-659), d.h. 3-Chlor-5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-1-methylpyrazol-carbonsäuremethylester, auch in dessen Salzform,
- (B3.11) Diflufenzopyr (BASF 654 00 H) (PM, S. 81-82), d.h. 2-[1-[4-(3,5-Difluorphenyl)semicarbazol]-ethyl]nicotinsäure, und dessen Salze,
- (B3.12) Sulfosulfuron (PM, S. 1130-1131), d.h. 1-(4,6-

Dimethoxypyrimidin-2-yl)-3-(2-ethylsulfonylimidazo[1,2-a]-pyridin-3-yl-sulfonyl)-harnstoff

und, falls genannte Wirkstoffe aus der Gruppe (B3) als racemische Gemische vorliegen, vorzugsweise auch der jeweilige Wirkstoff in der Form des reinen oder angereicherten wirksamen Isomers.

Im Falle von Wirkstoffen auf Basis von Carbonsäuren oder anderen salz- oder esterbildenden Wirkstoffen soll die Bezeichnung der Herbizide durch den "common name" der Säure auch die Salze und Ester erfassen, vorzugsweise die handelsüblichen Salze und Ester, insbesondere die gängige Handelsform des Wirkstoffes.

Die Aufwandmengen der Herbizide (B) können von Herbizid zu Herbizid stark variieren. Als grobe Richtgröße können folgende Bereiche gelten:

- Zu Verbindungen (B0): 1-3000 g AS/ha, vorzugsweise 5-2000 g AS/ha (vgl. die Angaben zur Gruppe der Verbindungen (A),
- Zu Verbindungen (B1): 0,1-5000 g AS/ha, vorzugsweise 1-5000 g AS/ha,
- Zu Verbindungen (B2): 0,1-5000 g AS/ha, vorzugsweise 1-3000 g AS/ha
- Zu Verbindungen (B3): 0,5-5000 g AS/ha, vorzugsweise 1-3000 g AS/ha

Im einzelnen sind folgende Aufwandmengen in g AS/ha bevorzugt:

- (B1.1) bis (B1.8) 100-5000 g, vorzugsweise 200-4000, insbesondere 300-3500,
- (B1.9) bis (B1.11) 0,1 - 120, vorzugsweise 1-90,
- (B1.12) 50-5000, vorzugsweise 100-4000, insbesondere 300-3500,
- (B1.13) 100-2000, vorzugsweise 200-1500, insbesondere 300-1200,
- (B1.14) 50-1000, vorzugsweise 100-600, insbesondere 200-500,
- (B1.15) 100-5000, vorzugsweise 200-4000, insbesondere 300-3500,
- (B1.16) 10-500, vorzugsweise 25-300, insbesondere 50-200,
- (B1.17) 5-1500, vorzugsweise 10-1000, insbesondere 20-800,
- (B2.1) 100-3000, vorzugsweise 200-2500, insbesondere 300-2000,
- (B2.2) 100-2500, vorzugsweise 200-2000, insbesondere 300-1500,

- (B2.3) 0,1-100, vorzugsweise 0,2-20, insbesondere 0,5-15,
- (B2.4) 1-200, vorzugsweise 5-150, insbesondere 10-100,
- (B2.5) 5-300, vorzugsweise 10-200, insbesondere 20-150,
- (B2.6) 10-1500, vorzugsweise 25-1000, insbesondere 50-800,
- (B2.7) 2-200, vorzugsweise 2,5-100, insbesondere 5-80,
- (B2.8) 5-500, vorzugsweise 10-300, insbesondere 20-200,
- (B2.9) 50-2500, vorzugsweise 100-2000, insbesondere 200-1000,
- (B2.10) 0,5-100, vorzugsweise 1-20, insbesondere 3-15,
- (B2.11) 5-300, vorzugsweise 10-200, insbesondere 20-150,
- (B3.1) 50-1000, vorzugsweise 100-600, insbesondere 200-500,
- (B3.2) 5-2500, vorzugsweise 10-2000, insbesondere 200-1500,
- (B3.3) 50-3000, vorzugsweise 100-2000, insbesondere 200-1500,
- (B3.4) 10-300, vorzugsweise 20-250, insbesondere 40-200,
- (B3.5) 1-100, vorzugsweise 2-70, insbesondere 5-50,
- (B3.6) 0,5-100, vorzugsweise 1-50, insbesondere 2-40,
- (B3.7) 1-250, vorzugsweise 5-120, insbesondere 10-100,
- (B3.8) 1-200, vorzugsweise 5-150, insbesondere 10-120,
- (B3.9) 50-3000, vorzugsweise 100-2000, insbesondere 200-1500,
- (B3.10) 1-200, vorzugsweise 5-150, insbesondere 10-50,
- (B3.11) 5-1000, vorzugsweise 10-500, insbesondere 20-80,
- (B3.12) 1-150, vorzugsweise 5-100, insbesondere 5-80,

Die Mengenverhältnisse der Verbindungen (A) und (B) ergeben sich aus den genannten Aufwandmengen für die Einzelstoffe und sind beispielsweise folgende Mengenverhältnisse von besonderem Interesse:

- (A):(B) im Bereich von 18000:1 bis 1:5000, vorzugsweise 2000:1 bis 1:1000, insbesondere 200:1 bis 1:100,
- (A):(B0) im Bereich von 1000:1 bis 1:400, vorzugsweise von 400:1 bis 1:400, insbesondere 200:1 bis 1:200,
- (A1):(B1) im Bereich von 1500:1 bis 1:300, vorzugsweise von 400:1 bis 1:250, insbesondere von 200:1 bis 1:100,

- (A1):(B2) im Bereich von 10000:1 bis 1:300, vorzugsweise von 1500:1 bis 1:250, insbesondere von 1000:1 bis 1:100, ganz besonders 200:1 bis 1:100,
- (A1):(B3) im Bereich von 2000:1 bis 1:300, vorzugsweise von 1500:1 bis 1:250, insbesondere von 200:1 bis 1:100,
- (A2):(B1) im Bereich von 2500:1 bis 1:100, vorzugsweise von 2000:1 bis 1:50, insbesondere von 300:1 bis 1:20,
- (A2):(B2) im Bereich von 18000:1 bis 1:100, vorzugsweise von 2000:1 bis 1:50, insbesondere von 300:1 bis 1:20,
- (A2):(B3) im Bereich von 3000:1 bis 1:100, vorzugsweise von 2000:1 bis 1:50, insbesondere von 300:1 bis 1:20,
- (A3):(B1) im Bereich von 1000:1 bis 1:1000, vorzugsweise von 200:1 bis 1:500, insbesondere von 100:1 bis 1:200,
- (A3):(B2) im Bereich von 5000:1 bis 1:1000, vorzugsweise von 800:1 bis 1:500, insbesondere von 200:1 bis 1:500, ganz besonders 100:1 bis 1:200,
- (A3):(B3) im Bereich von 500:1 bis 1:800, vorzugsweise von 200:1 bis 1:500, insbesondere von 100:1 bis 1:200,
- (A4):(B1) im Bereich von 1000:1 bis 1:5000, vorzugsweise von 200:1 bis 1:1000, insbesondere von 100:1 bis 1:250,
- (A4):(B2) im Bereich von 10000:1 bis 1:5000, vorzugsweise von 2000:1 bis 1:1000, insbesondere 1000:1 bis 1:400, insbesondere von 500:1 bis 1:250,
- (A4):(B3) im Bereich von 1000:1 bis 1:2000, vorzugsweise von 200:1 bis 1:1000, insbesondere von 100:1 bis 1:250,
- (A5):(B1) im Bereich von 1500:1 bis 1:1000, vorzugsweise von 1000:1 bis 1:500, insbesondere von 200:1 bis 1:100,
- (A5):(B2) im Bereich von 10000:1 bis 1:2000, vorzugsweise von 1000:1 bis 1:500, insbesondere von 200:1 bis 1:100,
- (A5):(B3) im Bereich von 1500:1 bis 1:1000, vorzugsweise von 1000:1 bis 1:500, insbesondere von 200:1 bis 1:100,
- (A6):(B1) im Bereich von 2000:1 bis 1:2000, vorzugsweise von 1000:1 bis 1:1000, insbesondere von 200:1 bis 1:200,
- (A6):(B2) im Bereich von 5000:1 bis 1:2000, vorzugsweise von 2000:1 bis 1:1000,

insbesondere von 200:1 bis 1:100,
 (A6):(B3) im Bereich von 1000:1 bis 1:1000, vorzugsweise von 500:1 bis 1:500,
 insbesondere von 100:1 bis 1:100.

Von besonderem Interesse ist die Anwendung der Kombinationen

(A1.1) + (B1.1), (A1.1) + (B1.2), (A1.1) + (B1.3), (A1.1) + (B1.4), (A1.1) + (B1.5),
 (A1.1) + (B1.6), (A1.1) + (B1.7), (A1.1) + (B1.8), (A1.1) + (B1.9), (A1.1) + (B1.10),
 (A1.1) + (B1.11), (A1.1) + (B1.12), (A1.1) + (B1.13), (A1.1) + (B1.14),
 (A1.1) + (B1.15), (A1.1) + (B1.16), (A1.1) + (B1.17),

(A1.2) + (B1.1), (A1.2) + (B1.2), (A1.2) + (B1.3), (A1.2) + (B1.4), (A1.2) + (B1.5),
 (A1.2) + (B1.6), (A1.2) + (B1.7), (A1.2) + (B1.8), (A1.2) + (B1.9), (A1.2) + (B1.10),
 (A1.2) + (B1.11), (A1.2) + (B1.12), (A1.2) + (B1.13), (A1.2) + (B1.14),
 (A1.2) + (B1.15), (A1.2) + (B1.16), (A1.2) + (B1.17),

(A1.1) + (B2.1), (A1.1) + (B2.2), (A1.1) + (B2.3), (A1.1) + (B2.4), (A1.1) + (B2.5),
 (A1.1) + (B2.6), (A1.1) + (B2.7), (A1.1) + (B2.8), (A1.1) + (B2.9),
 (A1.1) + (B2.10), (A1.1) + (B2.11),

(A1.2) + (B2.1), (A1.2) + (B2.2), (A1.2) + (B2.3), (A1.2) + (B2.4), (A1.2) + (B2.5),
 (A1.2) + (B2.6), (A1.2) + (B2.7), (A1.2) + (B2.8), (A1.2) + (B2.9),

(A1.2) + (B2.10), (A1.2) + (B2.11),

(A1.1) + (B3.1), (A1.1) + (B3.2), (A1.1) + (B3.3), (A1.1) + (B3.4), (A1.1) + (B3.5),
 (A1.1) + (B3.6), (A1.1) + (B3.7), (A1.1) + (B3.8), (A1.1) + (B3.9),

(A1.1) + (B3.10), (A1.1) + (B3.11), (A1.1) + (B3.12), (A1.1) + (B3.13),

(A1.2) + (B3.1), (A1.2) + (B3.2), (A1.2) + (B3.3), (A1.2) + (B3.4), (A1.2) + (B3.5),
 (A1.2) + (B3.6), (A1.2) + (B3.7), (A1.2) + (B3.8), (A1.2) + (B3.9),

(A1.2) + (B3.10), (A1.2) + (B3.11), (A1.2) + (B3.12), (A1.2) + (B3.13),

(A2.2) + (B1.1), (A2.2) + (B1.2), (A2.2) + (B1.3), (A2.2) + (B1.4), (A2.2) + (B1.5),

(A2.2) + (B1.6), (A2.2) + (B1.7), (A2.2) + (B1.8), (A2.2) + (B1.9), (A2.2) + (B1.10),

(A2.2) + (B1.11), (A2.2) + (B1.12), (A2.2) + (B1.13), (A2.2) + (B1.14),

(A2.2) + (B1.15), (A2.2) + (B1.16), (A2.2) + (B1.17),

(A2.2) + (B2.1), (A2.2) + (B2.2), (A2.2) + (B2.3), (A2.2) + (B2.4), (A2.2) + (B2.5),

(A2.2) + (B2.6), (A2.2) + (B2.7), (A2.2) + (B2.8), (A2.2) + (B2.9),
(A2.2) + (B2.10), (A2.2) + (B2.11),
(A2.2) + (B3.1), (A2.2) + (B3.2), (A2.2) + (B3.3), (A2.2) + (B3.4), (A2.2) + (B3.5),
(A2.2) + (B3.6), (A2.2) + (B3.7), (A2.2) + (B3.8), (A2.2) + (B3.9),
(A2.2) + (B3.10), (A2.2) + (B3.11), (A2.2) + (B3.12), (A2.2) + (B3.13).

Im Falle der Kombination einer Verbindung (A) mit einer oder mehreren Verbindungen (B0) handelt es sich definitionsgemäß um eine Kombination von zwei oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe (A). Wegen der breitwirksamen Herbizide (A) setzt eine solche Kombination voraus, daß die transgenen Pflanzen oder Mutanten kreuzresistent gegenüber verschiedenen Herbiziden (A) sind. Derartige Kreuzresistenzen bei transgenen Pflanzen sind bereits bekannt; vgl. WO-A-98/20144.

In Einzelfällen kann es sinnvoll sein, eine oder mehrere der Verbindungen (A) mit mehreren Verbindungen (B), vorzugsweise aus den Klassen (B1), (B2) und (B3) zu kombinieren.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Kombinationen zusammen mit anderen Wirkstoffen beispielsweise aus der Gruppe der Safener, Fungizide, Insektizide und Pflanzenwachstumsregulatoren oder aus der Gruppe der im Pflanzenschutz üblichen Zusatzstoffe und Formulierungshilfsmittel eingesetzt werden. Zusatzstoffe sind beispielsweise Düngemittel und Farbstoffe.

Bevorzugt sind Herbizid-Kombinationen aus einer oder mehreren Verbindungen (A) mit einer oder mehreren Verbindungen der Gruppe (B1) oder (B2) oder (B3).

Weiter bevorzugt sind Kombinationen von einer oder mehreren Verbindungen (A), z.B. (A1.2) + (A2.2), vorzugsweise einer Verbindung (A), mit einer oder mehreren Verbindungen (B) nach dem Schema:

(A) + (B1) + (B2), (A) + (B1) + (B3), (A) + (B2) + (B3).

Dabei sind auch solche Kombinationen erfindungsgemäß, denen noch ein oder mehr weitere Wirkstoffe anderer Struktur [Wirkstoffe (C)] zugesetzt werden wie

(A) + (B1) + (C), (A) + (B2) + (C) oder (A) + (B3) + (C),
 (A) + (B1) + (B2) + (C) oder (A) + (B1) + (B3) + (C) oder (A) + (B2) + (B3) + (C).

Für Kombinationen der letztgenannten Art mit drei oder mehr Wirkstoffen gelten die nachstehend insbesondere für erfindungsgemäße Zweierkombinationen erläuterten bevorzugten Bedingungen in erster Linie ebenfalls, sofern darin die erfindungsgemäßen Zweierkombinationen enthalten sind. Bevorzugt sind als Wirkstoff (C) solche, die eine Safenerwirkung für die Maiskultur aufweisen, speziell also Safener, die in Kombination mit den Herbiziden (B) phythotoxische Nebenwirkungen der Herbizide bei Maispflanzen reduzieren oder vermeiden.

Von besonderem Interesse ist auch die erfindungsgemäße Verwendung der Kombinationen mit einem oder mehreren Herbiziden aus der Gruppe (A), vorzugsweise (A1.2) oder (A2.2), insbesondere (A1.2) und mit einem oder mehreren Herbiziden, vorzugsweise einem Herbizid, aus der Gruppe (B1') Cyanazine, Acetochlor, Alachlor, Terbutryn, Benoxacor, Fluthiamide, Sulcotrione, Mesotrione und Penthoxamid oder (B2') Pendimethalin, Iodosulfuron, Metosulam, Isoxaflutole, Metribuzin, Cloransulam, Flumetsulam und auch Florasulam und Isoxachlortole oder (B3') Bromoxynil, Clopyralid, Carfentrazone und Lab271272 und auch Halosulfuron, Diflufenzopyr und Sulfosulfuron oder Herbiziden aus mehreren der Gruppen (B1') bis (B3').

Bevorzugt sind dabei die Kombinationen aus der jeweiligen Komponente (A) mit einem oder mehreren Herbiziden aus der Gruppe (B1'), (B2') oder (B3'). Weiter bevorzugt sind die Kombinationen (A)+(B1')+(B2'), (A)+(B1')+(B3') oder (A)+(B2')+(B3').

Die erfindungsgemäßen Kombinationen (= herbiziden Mittel) weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyle Schadpflanzen auf. Auch schwer bekämpfbare perennierende Unkräuter, die aus Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden durch die Wirkstoffe gut erfaßt. Dabei ist

gleichgültig, ob die Substanzen im Vorsaats-, Vorauf- oder Nachaufverfahren ausgebracht werden. Bevorzugt ist die Anwendung im Nachaufverfahren oder im frühen Nachsaat-Voraufverfahren.

Im einzelnen seien beispielhaft einige Vertreter der mono- und dikotylen Unkrautflora genannt, die durch die erfindungsgemäßen Verbindungen kontrolliert werden können, ohne daß durch die Nennung eine Beschränkung auf bestimmte Arten erfolgen soll. Auf der Seite der monokotylen Unkrautarten werden z.B. *Echinochloa* spp., *Setaria* spp., *Digitaria* spp., *Brachiaria* spp., *Panicum* spp., *Agropyron* spp., Wildgetreideformen und *Sorghum* spp. gut erfaßt, aber auch *Avena* spp., *Alopecurus* spp., und *Cynodon* spp., *Lolium* spp., *Phalaris* spp., *Poa* spp. sowie Cyperusarten und *Imperata*.

Bei dikotylen Unkrautarten erstreckt sich das Wirkungsspektrum auf Arten wie z.B. *Chenopodium* spp., *Amaranthus* spp., *Solanum* spp., *Datura* spp., *Abutilon* spp., *Ipomoea* spp., *Polygonum* spp., *Xanthium* spp., *Stellaria* spp., *Kochia* spp. und *Viola* spp., aber auch *Chrysanthemum* spp., *Matricaria* spp., *Veronica* spp., *Anthemis* spp., *Thlaspi* spp., *Galium* spp., *Lamium* spp., *Pharbitis* spp., *Sida* spp., *Sinapis* spp., *Capsella* spp., *Cirsium* spp., *Convolvulus* spp., *Rumex* und *Artemisia*.

Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen vor dem Keimen auf die Erdoberfläche appliziert, so wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis vier Wochen vollkommen ab.

Bei Applikation der Wirkstoffe auf die grünen Pflanzenteile im Nachaufverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstop ein und die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wachstumsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit ganz ab, so daß auf diese Weise eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh und nachhaltig beseitigt wird.

Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel zeichnen sich im Vergleich zu den Einzelpräparaten durch eine schneller einsetzende und länger andauernde herbizide Wirkung aus. Die Regenfestigkeit der Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Kombinationen ist in der Regel günstig. Als besonderer Vorteil fällt ins Gewicht, daß die in den Kombinationen verwendeten und wirksamen Dosierungen von Verbindungen (A) und (B) so gering eingestellt werden können, daß ihre Bodenwirkung optimal ist. Somit wird deren Einsatz nicht nur in empfindlichen Kulturen erst möglich, sondern Grundwasser-Kontaminationen werden praktisch vermieden. Durch die erfindungsgemäßen Kombination von Wirkstoffen wird eine erhebliche Reduzierung der nötigen Aufwandmenge der Wirkstoffe ermöglicht.

Bei der gemeinsamer Anwendung von Herbiziden des Typs (A)+(B) treten überadditive (= synergistische) Effekte auf. Dabei ist die Wirkung in den Kombinationen stärker als die zu erwartende Summe der Wirkungen der eingesetzten Einzelherbizide. Die synergistischen Effekte erlauben eine Reduzierung der Aufwandmenge, die Bekämpfung eines breiteren Spektrums von Unkräutern und Ungräsern, einen schnelleren Eintritt der herbiziden Wirkung, eine längere Dauerwirkung, eine bessere Kontrolle der Schadpflanzen mit nur einer bzw. wenigen Applikationen sowie eine Ausweitung des möglichen Anwendungszeitraumes. Teilweise wird durch den Eintritt der Mittel auch die Menge an schädlichen Inhaltsstoffen in der Kulturpflanze, wie Stickstoff oder Ölsäure, reduziert.

Die genannten Eigenschaften und Vorteile sind in der praktischen Unkrautbekämpfung gefordert, um landwirtschaftliche Kulturen von unerwünschten Konkurrenzpflanzen freizuhalten und damit die Erträge qualitativ und quantitativ zu sichern und/oder zu erhöhen. Der technische Standard wird durch diese neuen Kombinationen hinsichtlich der beschriebenen Eigenschaften deutlich übertroffen.

Obgleich die erfindungsgemäßen Verbindungen eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, werden die toleranten bzw. kreuztoleranten Maispflanzen nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt.

Darüberhinaus weisen die erfindungsgemäßen Mittel teilweise hervorragende

wachstumsregulatorische Eigenschaften bei den Maispflanzen auf. Sie greifen regulierend in den pflanzeigenen Stoffwechsel ein und können damit zur gezielten Beeinflussung von Pflanzeninhaltsstoffen eingesetzt werden. Desweiteren eignen sie sich auch zur generellen Steuerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativen Wachstum, ohne dabei die Pflanzen abzutöten. Eine Hemmung des vegetativen Wachstums spielt bei vielen mono- und dikotylen Kulturen eine große Rolle, da das Lagern hierdurch verringert oder völlig verhindert werden kann.

Aufgrund ihrer herbiziden und pflanzenwachstumsregulatorischen Eigenschaften können die Mittel zur Bekämpfung von Schadpflanzen in bekannten toleranten oder kreuztoleranten Maiskulturen oder noch zu entwickelnden toleranten oder gentechnisch veränderten Maiskulturen eingesetzt werden. Die transgenen Pflanzen zeichnen sich in der Regel durch besondere vorteilhafte Eigenschaften aus, neben den Resistenzen gegenüber den erfindungsgemäßen Mitteln beispielsweise durch Resistenzen gegenüber Pflanzenkrankheiten oder Erregern von Pflanzenkrankheiten wie bestimmten Insekten oder Mikroorganismen wie Pilzen, Bakterien oder Viren. Andere besondere Eigenschaften betreffen z. B. das Erntegut hinsichtlich Menge, Qualität, Lagerfähigkeit, Zusammensetzung und spezieller Inhaltsstoffe. So sind transgene Pflanzen mit erhöhtem Ölgehalt oder veränderter Qualität, z. B. anderer Fettsäurezusammensetzung des Ernteguts bekannt.

Herkömmliche Wege zur Herstellung neuer Pflanzen, die im Vergleich zu bisher vorkommenden Pflanzen modifizierte Eigenschaften aufweisen, bestehen beispielsweise in klassischen Züchtungsverfahren und der Erzeugung von Mutanten. Alternativ können neue Pflanzen mit veränderten Eigenschaften mit Hilfe gentechnischer Verfahren erzeugt werden (siehe z. B. EP-A-0221044, EP-A-0131624). Beschrieben wurden beispielsweise in mehreren Fällen

- gentechnische Veränderungen von Kulturpflanzen zwecks Modifikation der in den Pflanzen synthetisierten Stärke (z. B. WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),
- transgene Kulturpflanzen, welche Resistenzen gegen andere Herbizide aufweisen, beispielsweise gegen Sulfonylharnstoffe (EP-A-0257993, US-A-

5013659),

- transgene Kulturpflanzen, mit der Fähigkeit *Bacillus thuringiensis*-Toxine (Bt-Toxine) zu produzieren, welche die Pflanzen gegen bestimmte Schädlinge resistent machen (EP-A-0142924, EP-A-0193259).
- transgene Kulturpflanzen mit modifizierter Fettsäurezusammensetzung (WO 91/13972).

Zahlreiche molekularbiologische Techniken, mit denen neue transgene Pflanzen mit veränderten Eigenschaften hergestellt werden können, sind im Prinzip bekannt; siehe z.B. Sambrook et al., 1989, *Molecular Cloning, A Laboratory Manual*, 2. Aufl. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; oder Winnacker "Gene und Klone", VCH Weinheim 2. Auflage 1996 oder Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431).

Für derartige gentechnische Manipulationen können Nucleinsäuremoleküle in Plasmide eingebracht werden, die eine Mutagenese oder eine Sequenzveränderung durch Rekombination von DNA-Sequenzen erlauben. Mit Hilfe der obengenannten Standardverfahren können z. B. Basenaustausche vorgenommen, Teilsequenzen entfernt oder natürliche oder synthetische Sequenzen hinzugefügt werden. Für die Verbindung der DNA-Fragmente untereinander können an die Fragmente Adaptoren oder Linker angesetzt werden.

Die Herstellung von Pflanzenzellen mit einer verringerten Aktivität eines Genprodukts kann beispielsweise erzielt werden durch die Expression mindestens einer entsprechenden antisense-RNA, einer sense-RNA zur Erzielung eines Cosuppressionseffektes oder die Expression mindestens eines entsprechend konstruierten Ribozyms, das spezifisch Transkripte des obengenannten Genprodukts spaltet.

Hierzu können zum einen DNA-Moleküle verwendet werden, die die gesamte codierende Sequenz eines Genprodukts einschließlich eventuell vorhandener flankierender Sequenzen umfassen, als auch DNA-Moleküle, die nur Teil der

codierenden Sequenz umfassen, wobei diese Teile lang genug sein müssen, um in den Zellen einen antisense-Effekt zu bewirken. Möglich ist auch die Verwendung von DNA-Sequenzen, die einen hohen Grad an Homologie zu den codierenden Sequenzen eines Genprodukts aufweisen, aber nicht vollkommen identisch sind.

Bei der Expression von Nucleinsäuremolekülen in Pflanzen kann das synthetisierte Protein in jedem beliebigen Kompartiment der pflanzlichen Zelle lokalisiert sein. Um aber die Lokalisation in einem bestimmten Kompartiment zu erreichen, kann z. B. die codierende Region mit DNA-Sequenzen verknüpft werden, die die Lokalisierung in einem bestimmten Kompartiment gewährleisten. Derartige Sequenzen sind dem Fachmann bekannt (siehe beispielsweise Braun et al., EMBO J. 11 (1992), 3219-3227; Wolter et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald et al., Plant J. 1 (1991), 95-106).

Die transgenen Pflanzenzellen können nach bekannten Techniken zu ganzen Pflanzen regeneriert werden. Bei den transgenen Pflanzen kann es sich prinzipiell um Pflanzen jeder beliebigen Pflanzenspezies handeln, d.h. sowohl monokotyle als auch dikotyle Pflanzen.

So sind transgene Pflanzen erhältlich, die veränderte Eigenschaften durch Überexpression, Suppression oder Inhibierung homologer (= natürlicher) Gene oder Gensequenzen oder Expression heterologer (= fremder) Gene oder Gensequenzen aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch ein Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in toleranten Maiskulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere Herbizide des Typs (A) mit einem oder mehreren Herbiziden des Typs (B) auf die Schadpflanzen, Pflanzenteile davon oder die Anbaufläche appliziert.

Gegenstand der Erfindung sind auch die neuen Kombinationen aus Verbindungen (A)+(B) und dies enthaltende herbizide Mittel.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können sowohl als Mischformulierungen der zwei Komponenten, gegebenenfalls mit weiteren Wirkstoffen, Zusatzstoffen und/oder üblichen Formulierungshilfsmitteln vorliegen, die dann in üblicher Weise mit Wasser verdünnt zur Anwendung gebracht werden, oder als sogenannte Tankmischungen durch gemeinsame Verdünnung der getrennt formulierten oder partiell getrennt formulierten Komponenten mit Wasser hergestellt werden.

Die Verbindungen (A) und (B) oder deren Kombinationen können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als allgemeine Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wäßrige Lösungen (SL), Emulsionen (EW) wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen oder Emulsionen, Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, Suspoemulsionen, Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate zur Boden- oder Streuapplikation oder wasserdispergierbare Granulate (WG), ULV-Formulierungen, Mikro kapseln oder Wachse.

Die einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y. Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscienc , N.Y. 1950; McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridge wood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive

Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976, Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie anderen Herbiziden, Fungiziden oder Insektiziden, sowie Safenern, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver (benetzbare Pulver) sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiemittel), z.B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyethoxylierte Fettalkohole oder -Fettamine, Alkansulfonate oder Alkylbenzolsulfonate, ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutylnaphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoymethyltaurinsaures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffs in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffe unter Zusatz von einem oder mehreren ionischen oder nichtionischen Tensiden (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffs mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentrat n mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem

Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden. Wasserdispergierbare Granulate werden in der Regel nach Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gewichtsprozent, insbesondere 2 bis 95 Gew.-%, Wirkstoffe der Typen A und/oder B, wobei je nach Formulierungsart folgende Konzentrationen üblich sind:

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 95 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration z.B. 5 bis 80 Gew.-% betragen.

Staubförmige Formulierungen enthalten meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 0,2 bis 25 Gew.-% Wirkstoff.

Bei Granulaten wie dispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel und Füllstoffe verwendet werden. In der Regel liegt der Gehalt bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten zwischen 10 und 90 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Farb- und Trägerstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und Mittel, die den pH-Wert oder die Viskosität beeinflussen.

Beispielsweise ist bekannt, daß die Wirkung von Glufosinate-ammonium (A1.2) ebenso wie die seines L-Enantiomeren durch oberflächenaktive Substanzen verbessert werden kann, vorzugsweise durch Netzmittel aus der Reihe der Alkyl-polyglykolethersulfate, die beispielsweise 10 bis 18 C-Atomen enthalten und in Form ihrer Alkali- oder Ammoniumsalze, aber auch als Magnesiumsalz verwendet werden,

wie C₁₂/C₁₄-Fettalkohol-diglykoethersulfat-Natrium (@Genapol LRO, Hoechst); siehe EP-A-0476555, EP-A-0048436, EP-A-0336151 oder US-A-4,400,196 sowie Proc. EWRS Symp. "Factors Affecting Herbicidal Activity and Selectivity", 227 - 232 (1988). Weiterhin ist bekannt, daß Alkyl-polyglykoethersulfate auch als Penetrationshilfsmittel und Wirkungsverstärker für eine Reihe anderer Herbizide, unter anderem auch für Herbizide aus der Reihe der Imidazolinone geeignet sind; siehe EP-A-0502014.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubförmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulate, sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Die Wirkstoffe können auf die Pflanzen, Pflanzenteile, Pflanzensamen oder die Anbaufläche (Ackerboden) ausgebracht werden, vorzugsweise auf die grünen Pflanzen und Pflanzenteile und gegebenenfalls zusätzlich auf den Ackerboden.

Eine Möglichkeit der Anwendung ist die gemeinsame Ausbringung der Wirkstoffe in Form von Tankmischungen, wobei die optimal formulierten konzentrierten Formulierungen der Einzelwirkstoffe gemeinsam im Tank mit Wasser gemischt und die erhaltene Spritzbrühe ausgebracht wird.

Eine gemeinsame herbizide Formulierung der erfindungsgemäßen Kombination an Wirkstoffen (A) und (B) hat den Vorteil der leichteren Anwendbarkeit, weil die Mengen der Komponenten bereits im richtigen Verhältnis zueinander eingestellt sind. Außerdem können die Hilfsmittel in der Formulierung aufeinander optimal abgestimmt werden, während in Tank-mix von unterschiedlichen Formulierungen unerwünschte Kombinationen von Hilfstoffen ergeben kann.

- A. Formulierungsbeispiele allgemeiner Art
- a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile eines Wirkstoffs/Wirksamstoffgemischs und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gew.-Teile eines Wirkstoffs/Wirksamstoffgemischs, 64 Gew.-Teile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoymethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiemittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.
- c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gew.-Teile eines Wirkstoffs/Wirksamstoffgemischs mit 6 Gew.-Teilen Alkylphenolpolyglykoether (@Triton X 207), 3 Gew.-Teilen Isotridecanolpolyglykoether (8 EO) und 71 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis 277°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.
- d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen eines Wirkstoffs/Wirksamstoffgemischs, 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösemittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertem Nonylphenol als Emulgator.
- e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten indem man 75 Gew.-Teile eines Wirkstoffs/Wirksamstoffgemischs, 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Calcium, 5 Gew.-Teile Natriumlaurylsulfat, 3 Gew.-Teile Polyvinylalkohol und 7 Gew.-Teile Kaolin mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.
- f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man 25 Gew.-Teile eines Wirkstoffs/Wirksamstoffgemischs, 5 Gew.-Teile 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, 2 Gew.-Teile oleoymethyltaurinsaures Natrium, 1 Gew.-Teil Polyvinylalkohol,

17 Gew.-Teile Calciumcarbonat und
50 Gew.-Teile Wasser

auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

Biologische Beispiele

1. Unkrautwirkung im Voraufbau

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkrautpflanzen werden in Papptöpfen in sandiger Lehmerde ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Die in Form von konzentrierten wäßrigen Lösungen, benetzbaren Pulvern oder Emulsionskonzentraten formulierten Mittel werden dann als wäßrige Lösung, Suspension bzw. Emulsion mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 l/ha in unterschiedlichen Dosierungen auf die Oberfläche der Abdeckerde appliziert. Nach der Behandlung werden die Töpfe im Gewächshaus aufgestellt und unter guten Wachstumsbedingungen für die Unkräuter gehalten. Die optische Bonitur der Pflanzen- bzw. Aufbausschäden erfolgt nach dem Auflaufen der Versuchspflanzen nach einer Versuchszeit von 3 bis 4 Wochen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen. Wie die Testergebnisse zeigen, weisen die erfindungsgemäßen Mittel eine gute herbizide Voraufbauwirksamkeit gegen ein breites Spektrum von Ungräsern und Unkräutern auf.

Dabei werden häufig Wirkungen der erfindungsgemäßen Kombinationen beobachtet, die die formale Summe der Wirkungen bei Einzelapplikation der Herbizide übertreffen (= synergistische Wirkung).

Wenn die beobachteten Wirkungswerte bereits die formale Summe der Werte zu den Versuchen mit Einzelapplikationen übertreffen, dann übertreffen sie den Erwartungswert nach Colby ebenfalls, der sich nach folgender Formel rechnet und ebenfalls als Hinweis auf Synergismus angesehen wird (vgl. S. R. Colby; in Weeds 15 (1967) S. 20 bis 22):

$$E = A+B-(A \cdot B/100)$$

Dabei bedeuten: A, B = Wirkung der Wirkstoffe A bzw. in % bei a bzw. b g AS/ha;
E = Erwartungswert in % bei a+b g AS/ha.

Die beobachteten Werte der Versuche zeigen bei geeigneten niedrigen Dosierungen eine Wirkung der Kombinationen, die über den Erwartungswerten nach Colby liegen.

2. Unkrautwirkung im Nachauflauf

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkräutern werden in Papptöpfen in sandigem Lehm Boden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. Drei Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Dreiblattstadium mit den erfindungsgemäßen Mitteln behandelt. Die als Spritzpulver bzw. als Emulsionskonzentrate formulierten erfindungsgemäßen Mittel werden in verschiedenen Dosierungen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 l/ha auf die grünen Pflanzenteile gesprüht. Nach ca. 3 bis 4 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen wird die Wirkung der Präparate optisch im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert. Die erfindungsgemäßen Mittel weisen auch im Nachauflauf eine gute herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger Ungräser und Unkräuter auf.

Dabei werden häufig Wirkungen der erfindungsgemäßen Kombinationen beobachtet, die die formale Summe der Wirkungen bei Einzelapplikation der Herbizide übertreffen. Die beobachteten Werte der Versuche zeigen bei geeigneten niedrigen Dosierungen eine Wirkung der Kombinationen, die über den Erwartungswerten nach Colby (vgl. Bonitur in Beispiel 1) liegen.

3. Herbizide Wirkung und Kulturpflanzenverträglichkeit (Feldversuch)

Pflanzen von transgenem Mais mit einer Resistenz gegen ein oder mehrere Herbizide (A) wurden zusammen mit typischen Unkrautpflanzen im Freiland auf Parzellen der

Größe 2 x 5m unter natürlichen Freilandbedingungen herangezogen; alternativ stellte sich beim Heranziehen der Maispflanzen die Verunkrautung natürlich ein. Die Behandlung mit den erfindungsgemäßen Mitteln und zur Kontrolle separat mit alleiniger Applikation der Komponentenwirkstoffe erfolgte unter Standardbedingungen mit einem Parzellen-Spritzgerät bei einer Wasseraufwandmenge von 200-300 Liter je Hektar in Parallelversuchen gemäß dem Schema aus Tabelle 1, d. h. im Vorsaat-Voraufbau, im Nachsaat-Voraufbau oder im Nachaufbau im frühen, mittleren oder späten Stadium.

Tabelle 1: Anwendungsschema - Beispiele

| Applikation der Wirkstoffe | Vorsaat | Voraufbau nach Saat | Nachaufbau 1-2-Blatt | Nachaufbau 2-4-Blatt | Nachaufbau 6-Blatt |
|----------------------------|---------|---------------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| kombiniert | (A)+(B) | | | | |
| " | | (A)+(B) | | | |
| " | | | (A)+(B) | | |
| " | | | | (A)+(B) | |
| " | | | | | (A)+(B) |
| sequentiell | (A) | | (B) | | |
| " | | (A) | (B) | | |
| " | | (A) | | (B) | |
| " | | (A) | (A) | (B) | |
| " | | (A) | | (B) | (B) |
| " | | (A) | | (A)+(B) | |
| " | (B) | | (A) | | |
| " | | (B) | | (A)+(B) | |
| " | (A)+(B) | | (A)+(B) | | |
| " | (A)+(B) | (A)+(B) | (A)+(B) | | |
| " | | (A)+(B) | (A)+(B) | | |
| " | | (A)+(B) | (A)+(B) | (A)+(B) | |
| " | | (A)+(B) | (A)+(B) | (A)+(B) | (A)+(B) |

| | | | | | |
|---|--|--|---------|---------|---------|
| " | | | (A)+(B) | (A)+(B) | |
| " | | | (A)+(B) | (A)+(B) | (A)+(B) |
| " | | | | (A)+(B) | (A)+(B) |

Im Abstand von 2, 4, 6 und 8 Wochen nach Applikation wurde die herbizide Wirksamkeit der Wirkstoffe bzw. Wirkstoffmischungen anhand der behandelten Parzellen im Vergleich zu unbehandelten Kontroll-Parzellen visuell bonitiert. Dabei wurde Schädigung und Entwicklung aller oberirdischen Pflanzenteile erfaßt. Die Bonitierung erfolgte nach einer Prozentskala (100% Wirkung = alle Pflanzen abgestorben; 50 % Wirkung = 50% der Pflanzen und grünen Pflanzenteile abgestorben; 0 % Wirkung = keine erkennbare Wirkung = wie Kontrollparzelle. Die Boniturwerte von jeweils 4 Parzellen wurden gemittelt.

Der Vergleich zeigte, daß die erfindungsgemäßen Kombinationen meist mehr, teilweise erheblich mehr herbizide Wirkung aufweisen als die Summe der Wirkungen der Einzelherbizide ($=E^A$). Die Wirkungen lagen in wesentlichen Abschnitten des Boniturzeitraums über den Erwartungswerten nach Colby ($=E^C$) (vgl. Bonitur in Beispiel 1) und weisen deshalb auf einen Synergismus hin. Die Maispflanzen dagegen wurden infolge der Behandlungen mit den herbiziden Mitteln nicht oder nur unwesentlich geschädigt.

Weitere Versuchsergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefaßt.

In den Tabellen allgemein verwendete Abkürzungen:

- g AS/ha = Gramm Aktivsubstanz (100 % Wirkstoff) pro Hektar
 E^A = Summe der herbiziden Wirkungen der Einzelapplikationen
 E^C = Erwartungswert nach Colby (vgl. Bonitur zu Tabelle 1)
 "Mais LL" = [®]Liberty-Link-Mais, der gegen Glufosinate-ammonium tolerant oder resistent ist,

Tabelle 2: Herbizide Wirkung im Feldversuch in Mais

| Wirkstoff(e) | Dosis ¹⁾ g AS/ha | Schaden in % am Mais LL ³⁾ | Herbizide Wirkung ²⁾ (%) gegen | |
|--------------|--------------------------------|---|---|----------------------------|
| | | | Digitaria sanguinalis | Panicum dichotomiflorum |
| (A1.2) | 200 | 2 | 0 | 8 |
| | 400 | 4 | 15 | 50 |
| | 600 | 3 | 30 | 92 |
| (B3.2) | 300 | 0 | 88 | 0 |
| (A1.2) + | 200+300 | 3 | 94 (E ^A = 88) | 75 (E ^A = 8) |
| (B3.2) | 400+300 | 4 | 100 (E ^C = 89) | 92 (E ^A = 50) |

Abkürzungen zu Tabelle 2:

¹⁾ = Applikation im 5-6-Blattstadium ²⁾ = Bonitur 11 Tage nach Applikation³⁾ = @Liberty-Link-Mais = Mais, der gegen Glufosinate-ammonium resistent ist,

(A1.2) = Glufosinate-ammonium

(B3.2) = Dicamba

Tabelle 3: Herbizide Wirkung im Feldversuch in Mais

| Wirkstoff(e) | Dosis ¹⁾ g AS/ha | Herbizide Wirkung ²⁾ (%) gegen | | | Schädigung in % an Mais LL |
|--------------|--------------------------------|---|-------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| | | AGRRE | SETVI | AMARE | |
| (A1.2) | 200 | 0 | 72 | 65 | 3 |
| | 300 | 0 | 72 | 84 | 2 |
| | 400 | 11 | 69 | 82 | 5 |
| | 600 | 15 | 69 | 87 | 3 |
| | 1000 | 74 | 74 | 85 | 4 |
| (B1.2) | 1500 | 26 | 53 | 3 | 0 |
| (A1.2) + | 200+1500 | 32 | 95 (E ^C =89) | 87 (E ^A =68) | 3 |
| (B1.2) | 400+1500 | 68 | 97 (E ^C =75) | 88 (E ^A =85) | 4 |

Abkürzungen zu Tabelle 3:

¹⁾ = Applikation im 2-4-Blattstadium²⁾ = Bonitur 3 Wochen nach Applikation

(A1.2) = Glufosinate-ammonium

(B1.2) = Atrazin

Tabelle 4: Herbizide Wirkung im Feldversuch in Mais

| Wirkstoff(e) | Dosis ¹⁾ g AS/ha | Herbizide Wirkung ²⁾ (%) gegen EPHHL | Schädigung in % an Mais LL |
|--------------|--------------------------------|---|-------------------------------|
| (A1.2) | 600 | 55 | 0 |
| | 300 | 45 | 0 |
| (B1.16) | 50 | 60 | 0 |
| | 100 | 58 | 0 |
| | 150 | 70 | 0 |
| (A1.2) + | 300 + 50 | 83 (E ^c =78) | 10 |
| (B1.16) | 300 + 100 | 95 (E ^c =77) | 10 |

Abkürzungen zu Tabelle 4:

¹⁾ = Applikation im 4-Blattstadium²⁾ = Bonitur 6 Wochen nach Applikation

(A1.2) = Glufosinate-ammonium

(B1.16) = Mesotrione

EPHHL = Euphorbia heterophylla

Tabelle 5: Herbizide Wirkung im Feldversuch in Mais

| Wirkstoff(e) | Dosis ¹⁾ g AS/ha | Schaden in % am Mais LL | Herbizide Wirkung ²⁾ (%) gegen Euphorbia heterophylla |
|--------------|--------------------------------|-------------------------------|---|
| (A1.2) | 400 | 0 | 60 |
| | 200 | 0 | 50 |
| | 100 | 0 | 37 |
| (B1.14) | 400 | 0 | 75 |
| | 300 | 0 | 68 |
| | 200 | 0 | 60 |
| (A1.2)+ | 100+200 | 0 | 99 (E ^A = 97) |
| (B1.14) | 400+200 | 0 | 99 (E ^C = 84) |

Abkürzungen zu Tabelle 5:

¹⁾ = Applikation im 6-Blattstadium²⁾ = Bonitur 44 Tage nach Applikation

(A1.2) = Glufosinate-ammonium

(A1.14) = Sulcotrione

Tabelle 6: Herbizide Wirkung im Feldversuch in Mais

| Wirkstoff(e) | Dosis ¹⁾ g AS/ha | Herbizide Wirkung ¹⁾ (%) gegen | |
|-----------------|--------------------------------|---|--------------------------|
| | | Fagopyron esculentum | Lolium multiflorum |
| (A1.2) | 500 | 55 | 78 |
| | 330 | 20 | 15 |
| | 200 | 10 | 0 |
| (B2.3) | 2,5 | 85 | 84 |
| (A1.2) + (B2.3) | 330+2,5 | 93 (E ^C = 88) | 90 (E ^C = 87) |

Abkürzungen zu Tabelle 6:

¹⁾ = Applikation im 2- bis 4-Blattstadium ²⁾ = Bonitur 26 Tage nach Applikation

(A1.2) = Glufosinate-ammonium

(B2.3) = Iodosulfuron-methyl.

Tabelle 7 Herbizide Wirkung im Feldversuch in Mais

| Wirkstoff(e) | Dosis ¹⁾ g AS/ha | Herbizide Wirkung ²⁾ (%) gegen | |
|-----------------|--------------------------------|---|--------------------------|
| | | Avena fatua | Portulaca oleracea |
| (A1.2) | 450 | 50 | 50 |
| | 300 | 48 | 43 |
| (B1.5) | 1680 | 40 | 35 |
| (A1.2) + (B1.5) | 300 + 1680 | 98 (E ^A = 88) | 95 (E ^A = 78) |
| (B1.1) | 2242 | 35 | 45 |
| (A1.2) + (B1.1) | 300+2242 | 86 (E ^A = 83) | 93 (E ^A = 88) |
| (B3.1) | 360 | 10 | 25 |
| (A1.2) + (B3.1) | 300+360 | 63 (E ^A = 58) | 65 (E ^A = 60) |

Abkürzungen zu Tabelle 7:

¹⁾ = Applikation im 2- bis 4-Blattstadium, ²⁾ = Bonitur 28 Tage nach Applikation

(A1.2) = Glufosinate-ammonium

(B1.5) = Metolachlor

(B3.1) = Bromoxynil

Tabelle 8 Herbizide Wirkung im Feldversuch in Mais

| Wirkstoff(e) | Dosis ¹⁾ g AS/ha | Herbizide Wirkung ²⁾ (%) gegen Sorghum halepense |
|------------------|--------------------------------|--|
| (A1.2) | 500 | 53 |
| | 300 | 15 |
| (B1.11) | 20 | 93 |
| | 10 | 62 |
| (A1.2) + (B1.11) | 300+10 | 78 (E ^A = 77) |

Abkürzungen zu Tabelle 8:

¹⁾ = Applikation im 4-Blattstadium

²⁾ = Bonitur 28 Tage nach Applikation

(A1.2) = Glufosinate-ammonium

(B1.11) = Primisulfuron-methyl

Tabelle 9 Herbizide Wirkung im Feldversuch in Mais

| Wirkstoff(e) | Dosis ¹⁾ g AS/ha | Herbizide Wirkung ²⁾ (%) gegen Cassia obtusifolia |
|-----------------|--------------------------------|---|
| (A1.2) | 400 | 60 |
| (B2.1) | 925 | 0 |
| (A1.1) + (B2.1) | 400+925 | 88 ($E^A = 60$) |

Abkürzungen zu Tabelle 9:

¹⁾ = Applikation im 3-Blattstadium²⁾ = Bonitur 21 Tage nach Applikation

(A1.2) = Glufosinate-ammonium

(B2.1) = Pendimethalin

Tabelle 10 Herbizide Wirkung im Feldversuch in Mais

| Wirkstoff(e) | Dosis ¹⁾ g AS/ha | Herbizide Wirkung ²⁾ (%) gegen Brachiaria plantaginea |
|----------------|--------------------------------|---|
| (A1.2) | 600 | 70 |
| | 300 | 45 |
| | 150 | 5 |
| (B1.5) | 1500 | 70 |
| (1.2) + (B1.5) | 150+1500 | 95 ($E^A = 75$) |

Abkürzungen zu Tabelle 10:

¹⁾ = Applikation im 2-Blattstadium²⁾ = Bonitur 28 Tage nach Applikation

(A1.2) = Glufosinate-ammonium

(B1.5) = Metolachlor

Tabelle 11 Herbizide Wirkung im Feldversuch in Mais

| Wirkstoff(e) | Dosis ¹⁾ g AS/ha | Mais LL | Herbizide Wirkung ²⁾ (%) gegen <i>Commelina benghalensis</i> |
|-------------------------------|--------------------------------|---------|--|
| (A1.2) | 600 | 0 | 82 |
| | 300 | 0 | 63 |
| | 200 | 0 | 60,0 |
| | 100 | 0 | 43 |
| (A3.2) | 100 | 0 | 73 |
| (A1.2) + (A3.2) ³⁾ | 100 + 100 | 0 | 92 (E ^A = 86) |
| (B1.6) | 1920 | 0 | 37 |
| (A1.2) + (B1.6) | 100 + 1920 | 0 | 83 (E ^A = 80) |

Abkürzungen zu Tabelle 11:

¹⁾ = Applikation im 3-Blattstadium²⁾ = Bonitur 42 Tage nach Applikation³⁾ = zweiter Wirkstoff 10 Tage nach dem ersten Wirkstoff appliziert

(A1.2) = Glufosinate-ammonium

(A3.2) = Imazethapyr

(B1.6) = Alachlor

Tabelle 12 Herbizide Wirkung im Feldversuch in Mais

| Wirkstoff(e) | Dosis ¹⁾ g AS/ha | Herbizide Wirkung ²⁾ (%) gegen <i>Portulaca oleracea</i> |
|-----------------|--------------------------------|--|
| (A1.2) | 500 | 60 |
| | 250 | 35 |
| (B3.1) | 360 | 25 |
| (A1.2) + (B3.1) | 250+360 | 65 ($E^A = 60$) |

Abkürzungen zu Tabelle 12:

¹⁾ = Applikation im 6-Blattstadium²⁾ = Bonitur 26 Tage nach Applikation

(A1.2) = Glufosinate-ammonium

(B3.1) = Bromoxynil

Tabelle 13 Herbizide Wirkung im Feldversuch in Mais

| Wirkstoff(e) | Dosis ¹⁾ g AS/ha | Herbizide Wirkung ²⁾ (%) gegen <i>Sinapis arvensis</i> |
|-----------------|--------------------------------|--|
| (A1.2) | 350 | 75 |
| | 230 | 45 |
| (B3.6) | 15 | 73 |
| (A1.2) + (B3.6) | 230 + 15 | 99 ($E^C = 85$) |

Abkürzungen zu Tabelle 13:

¹⁾ = Applikation im 4- bis 5-Blattstadium²⁾ = Bonitur 28 Tage nach Applikation

(A1.2) = Glufosinate-ammonium

(B3.6) = Thifensulfuron-methyl

Tabelle 14 Herbizide Wirkung im Feldversuch in Mais

| Wirkstoff(e) | Dosis ¹⁾ g AS/ha | Mais LL | Herbizide Wirkung ²⁾ (%) gegen Echinochloa crus-galli |
|-----------------|--------------------------------|---------|---|
| (A1.2) | 400 | 8 | 68 |
| | 200 | 0 | 35 |
| (B2.8) | 70 | 8 | 65 |
| | 50 | 5 | 40 |
| (A1.2) + (B2.8) | 200+50 | 6 | 85 ($E^A = 75$) |
| (B3.4) | 100 | 0 | 15 |
| (A1.2) + (B3.4) | 200+100 | 1 | 65 ($E^A = 50$) |

Abkürzungen zu Tabelle 14:

¹⁾ = Applikation im 3-Blattstadium²⁾ = Bonitur 21 Tage nach Applikation

(A1.2) = Glufosinate-ammonium

(B2.8) = Flumetsulam

(B3.4) = Clopyralid

Tabelle 15 Herbizide Wirkung im Feldversuch in Mais

| Wirkstoff(e) | Dosis ¹⁾ g AS/ha | Herbizide Wirkung ²⁾ (%) gegen | |
|-----------------|--------------------------------|---|--------------------------|
| | | Galium aparine | Fagopyrum esculentum |
| (A1.2) | 500 | 65 | 55 |
| | 250 | 45 | 20 |
| | 125 | 30 | 10 |
| (B3.8) | 60 | 85 | 78 |
| | 30 | 65 | 60 |
| | 15 | 45 | 30 |
| (A1.2) + (B3.8) | 250+15 | 85 (E ^C = 72) | 65 (E ^A = 50) |
| | 125+ 30 | 83 (E ^C = 75) | 75 (E ^A = 70) |

Abkürzungen zu Tabelle 15:

¹⁾ = Applikation im 3- bis 4-Blattstadium²⁾ = Bonitur 24 Tage nach Applikation

(A1.2) = Glufosinate-ammonium

(B3.6) = Tritosulfuron

Tabelle 16 Herbizide Wirkung im Feldversuch in Mais

| Wirkstoff(e) | Dosis g AS/ha | Herbizide Wirkung ³⁾ (%) gegen Sorghum bicolor |
|---|------------------|--|
| (B2.5) ¹⁾ | 100 | 75 |
| | 50 | 40 |
| | 25 | 20 |
| (A1.2) ²⁾ | 500 | 85 |
| | 250 | 50 |
| | 125 | 30 |
| (B2.5) ¹⁾ + (A1.2) ²⁾ | 50 + 250 | 95 (E ^A = 90) |
| | 25 + 250 | 80 (E ^A = 70) |

Abkürzungen zu Tabelle 16:

¹⁾ = Applikation im Voraufbau²⁾ = Applikation im 4-Blattstadium 18 Tage nach der Voraufbau-Applikation zu ¹⁾³⁾ = Bonitur 46 Tage nach Voraufbauapplikation bzw. 28 Tage nach
Nachaufbauapplikation

(B2.5) = Isoxaflutole

(A1.2) = Glufosinate-ammonium

Tabelle 17 Herbizide Wirkung im Feldversuch in Mais

| Wirkstoff(e) | Dosis ¹⁾ g AS/ha | Herbizide Wirkung ²⁾ (%) gegen Echinochloa crus-galli |
|------------------|--------------------------------|---|
| (A1.2) | 500 | 74 |
| | 250 | 45 |
| | 125 | 25 |
| (B1.13) | 500 | 55 |
| | 250 | 30 |
| | 125 | 25 |
| (A1.2) + (B1.13) | 250+125 | 85 ($E^A = 55$) |
| | 500+125 | 100 ($E^A = 98$) |
| | 125+500 | 93 ($E^A = 80$) |

Abkürzungen zu Tabelle 17:

¹⁾ = Applikation im 3-Blattstadium²⁾ = Bonitur 28 Tage nach Applikation

(A1.2) = Glufosinate-ammonium

(B1.13) = Fluthiamide

Tabelle 18 Herbizide Wirkung im Feldversuch in Mais

| Wirkstoff(e) | Dosis ¹⁾ g AS/ha | Herbizide Wirkung ²⁾ (%) gegen Echinochloa crus-galli |
|-----------------|--------------------------------|---|
| (A1.2) | 500 | 78 |
| | 250 | 65 |
| | 125 | 45 |
| (B1.4) | 1500 | 45 |
| | 750 | 40 |
| | 375 | 10 |
| (A1.2) + (B1.4) | 125+750 | 93 (E ^A = 85) |
| | 125+1500 | 97 (E ^A = 90) |
| | 500+375 | 92 (E ^A = 88) |

Abkürzungen zu Tabelle 18:

¹⁾ = Applikation im 3- bis 4-Blattstadium²⁾ = Bonitur 42 Tage nach Applikation

(A1.2) = Glufosinate-ammonium

(B1.4) = Acetochlor

Tabelle 19 Herbizide Wirkung im Feldversuch in Mais

| Wirkstoff(e) | Dosis ¹⁾ g AS/ha | Herbizide Wirkung ²⁾ (%) gegen Lamium amplexicaule |
|-----------------|--------------------------------|--|
| (A2.1) | 600 | 90 |
| | 400 | 75 |
| (B2.3) | 2,5 | 55 |
| (A2.1) + (B2.3) | 400 + 2,5 | 93 (E ^C = 88) |

Abkürzungen zu Tabelle 19:

¹⁾ = Applikation im 1-Blattstadium²⁾ = Bonitur 17 Tage nach Applikation

(A1.2) = Glyphosate-isopropylammonium

(B2.3) = Iodosulfuron-methyl

Tabelle 20 Herbizide Wirkung im Feldversuch in Mais

| Wirkstoff(e) | Dosis ¹⁾ g AS/ha | Herbizide Wirkung ²⁾ (%) gegen <i>Convolvulus arvensis</i> |
|------------------|--------------------------------|--|
| (A1.2) | 400 | 20 |
| | 200 | 0 |
| (B3.3) | 500 | 20 |
| (A1.2) + (B3.3) | 400+500 | 50 ($E^A = 40$) |
| (B3.9) | 500 | 60 |
| (A1.2) + (B3.9) | 200+500 | 75 ($E^A = 60$) |
| (B2.2) | 900 | 40 |
| (A1.2) + (B2.2) | 200+900 | 73 ($E^A = 40$) |
| (B1.12) | 900 | 30 |
| (A1.2) + (B1.12) | 200+900 | 65 ($E^A = 30$) |

Abkürzungen zu Tabelle 20:

¹⁾ = Applikation im 3- bis 4-Blattstadium

²⁾ = Bonitur 28 Tage nach Applikation

(A1.2) = Glyphosate-isopropylammonium

(B3.3) = 2,4-D

(B3.9) = MCPA

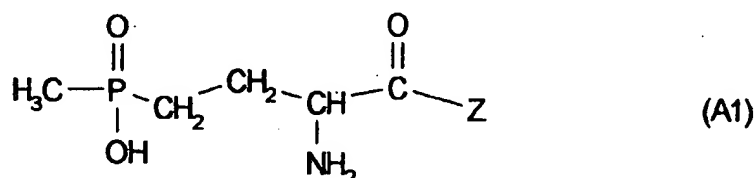
(B2.2) = Pyridate

(B1.12) = Dimethenamid

Patentansprüche

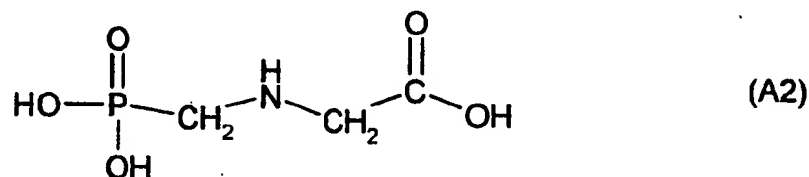
1. Verwendung von Herbizid-Kombinationen zur Bekämpfung von Schädipflanzen in Maiskulturen, dadurch gekennzeichnet, daß die jeweilige Herbizid-Kombination einen wirksamen Gehalt an

- (A) einem breitwirksamen Herbizid aus der Gruppe der Verbindungen, welche aus
(A1) Verbindungen der Formeln (A1),



worin Z einen Rest der Formel -OH oder einen Peptidrest der Formel
-NHCH(CH₃)CONHCH(CH₃)COOH oder
-NHCH(CH₃)CONHCH[CH₂CH(CH₃)₂]COOH bedeutet, und deren
Ester und Salzen und anderen Phosphinothricin-derivaten,

- (A2) Verbindungen der Formel (A2) und deren Ester und Salzen,



- (A3) Imidazolinonen,
(A4) herbiziden Azolen aus der Gruppe der Hemmstoffe der
Protoporphyrinogen-oxidase (PPO-Hemmstoffe) und
(A5) Cyclohexandion-Herbiziden und gegebenenfalls auch
(A6) Heteroaryloxyphenoxypropionsäure-Herbiziden besteht,

und

- (B) einem oder mehreren Herbiziden aus der Gruppe der Verbindungen, welche
aus
(B0) einem oder mehreren strukturell anderen Herbiziden aus der genannten
Gruppe (A) oder
(B1) gegen monokotyle und dikotyle Schädipflanzen wirksamen Herbiziden
mit Blatt- und Bodenwirkung oder
(B2) selektiv in Mais gegen Dikotyle einsetzbaren Herbiziden oder

(B3) Herbiziden, die blattwirksam und bodenwirksam sind und selektiv in Mais überwiegend gegen dicotyle Schadpflanzen eingesetzt werden können, oder

Herbiziden aus mehreren der Gruppen (B0) bis (B3) besteht, aufweist und die Maiskulturen gegenüber den in der Kombination enthaltenen Herbiziden (A) und (B), gegebenenfalls in Gegenwart von Safenern, tolerant sind.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Wirkstoff (A) Glufosinate-ammonium eingesetzt wird.

3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Wirkstoff (A) Glyphosate-isopropylammonium eingesetzt wird.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (B) ein oder mehrere Herbizide aus der Gruppe, welche aus

(B0) Herbiziden (A) aus der Gruppe der Herbizide (A1) bis (A5), die nicht mit dem der Komponente (A) identisch sind, oder

(B1) Herbiziden der Gruppe Cyanazine, Atrazin, Terbutylazin, Acetochlor, Metolachlor, Alachlor, Terbutryn, Benoxacor, Nicosulfuron, Rimsulfuron, Primisulfuron, Dimethenamid, Fluthiamide, Sulcotrione, Simazin, Mesotrione und Penthoxamid oder

(B2) Herbiziden der Gruppe Pendimethalin, Pyridate, Iodosulfuron, Metosulam, Isoxaflutole, Metribuzin, Cloransulam, Flumetsulam, Linuron, Florasulam und Isoxachlortole oder

(B3) Herbiziden der Gruppe Bromoxynil, Dicamba, 2,4-D, Clopyralid, Prosulfuron, Thifensulfuron, Carfentrazone, Lab271272, MCPA, Halosulfuron, Diflufenzopyr und Sulfosulfuron oder

oder aus Herbiziden aus mehreren der Gruppen (B0) bis (B3) besteht, enthalten sind.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Herbizid-Kombination weitere Pflanzenschutzmittelwirkstoffe enthält.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Herbizid-Kombinationen zusammen mit im Pflanzenschutz üblichen Hilfsstoffen und Formulierungshilfsmitteln verwendet werden.
7. Verfahren zur Bekämpfung von Schädipflanzen in toleranten Maiskulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Herbizide der Herbizid-Kombination, gegebenenfalls zusammen mit Hilfsstoffen oder Formulierungshilfsmitteln, definiert gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, gemeinsam oder getrennt im Voraufbau, Nachaufbau oder im Vor- und Nachaufbau auf die Pflanzen, Pflanzenteile, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert.
8. Herbizide Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Kombination aus einem oder mehreren Herbiziden (A), definiert gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 und einem oder mehreren Herbiziden aus der Gruppe
(B1') Cyanazine, Acetochlor, Alachlor, Terbutryn, Benoxacor, Fluthiamide, Sulcotrione, Mesotrione und Pentoxamid oder
(B2') Pendimethalin, Iodosulfuron, Metosulam, Isoxaflutole, Metribuzin, Cloransulam, Flumetsulam und auch Florasulam und Isoxachlortole oder
(B3') Bromoxynil, Clopyralid, Carfentrazone und Lab271272 und auch Halosulfuron, Diflufenzopyr und Sulfosulfuron oder
Herbiziden aus mehreren der Gruppen (B1') bis (B3') und gegebenenfalls im Pflanzenschutz übliche Zusatzstoffe oder Formulierungshilfsmittel enthalten.
9. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 6 und 8 definierten Zusammensetzung zur Wachstumsregulierung von Maispflanzen.
10. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 6 und 8 definierten Zusammensetzung zur Beeinflussung des Ertrags oder der Inhaltstoffe von Maispflanzen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/05796

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N57/20 // (A01N57/20, 47:36, 47:06, 43:90, 43:824, 43:80, 43:70, 43:50, 43:40, 43:10, 41:10, 39:04, 37:40, 37:22, 33:18)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | WO 98 09525 A (CIBA GEIGY AG ; LUTZ HANS PETER (CH); LEE BRUCE (DE); ZOSCHKE ANDRE) 12 March 1998 (1998-03-12) cited in the application | 1-7 |
| Y | page 1 -page 3, paragraph 4 page 9, last paragraph; claims 1,9,10 | 1-10 |
| Y | EP 0 569 944 A (HOECHST AG) 18 November 1993 (1993-11-18) page 2, line 1 -page 3, line 8; claims 1-3,9 | 1-8 |
| | --- -/-- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 January 2000

Date of mailing of the international search report

04/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Muellners, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ternational Application No

PCT/EP 99/05796

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| Y | WO 96 41537 A (HOECHST SCHERING AGREVO GMBH) 27 December 1996 (1996-12-27) cited in the application page 1, line 4 - line 8 In particular the herbicides B12, B15, B17, B19, B20, B23, B34, B36 und B38-B40 page 3, line 4 -page 5, line 7 page 6, line 29 -page 7, line 25 page 7, line 26 -page 34, line 18 page 58, line 7 - line 35 page 59, line 26 -page 60, line 9 page 60, line 23 - line 29; claims 1-21,24,28,31,33; table 8 X page 33, line 11 - line 24 page 61, line 1 -page 62, line 2; claims 22,23,32; table 11 | 1-8 |
| Y | --- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 128, no. 9, 2 March 1998 (1998-03-02) Columbus, Ohio, US; abstract no. 98937, BIESELER, BARBARA ET AL: "Maize selectivity of FOE 5043. Degradation of active ingredient by glutathione-S-transferases" XP002128422 abstract & PFLANZENSCHUTZ-NACHR. BAYER (GER. ED.) (1997), 50(2), 117-142 ;1997, | 1-8 |
| Y | --- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 125, no. 5, 29 July 1996 (1996-07-29) Columbus, Ohio, US; abstract no. 51408, KAPPES, E. M. ET AL: "Mikado. A new option for weed control in corn" XP002128423 abstract & GESUNDE PFLANZ. (1996), 48(4), 119-125 , | 1-8 |
| Y | --- WO 96 13163 A (ZENECA LTD) 9 May 1996 (1996-05-09) page 1 -page 3, paragraph 1; claims --- -/-- | 1-8 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In .ational Application No

PCT/EP 99/05796

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| Y, P | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 130, no. 2, 11 January 1999 (1999-01-11) Columbus, Ohio, US; abstract no. 11523, LAZO, M. ET AL: "Isoxaflutole, a new corn herbicide from Rhone-Poulenc" XP002128424 abstract | 1-8 |
| Y | & ACTAS - CONGR., SOC. ESP. MALHERBOL. (1997), 383-387 PUBLISHER: SOCIEDAD ESPANOLA DE MALHERBOLOGIA, LLEIDA, SPAIN. | |
| Y | WO 92 09608 A (BASF AG) 11 June 1992 (1992-06-11) page 1, line 5 - line 12 page 2, line 14 -page 3, line 9 Table 1, compounds nr 3 and 7, page 23, line 18 -page 25 | 1-8 |
| Y | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 121, no. 1, 4 July 1994 (1994-07-04) Columbus, Ohio, US; abstract no. 3181, MYERS, MARK G. ET AL: "Triazine-resistant common lambs-quarters (Chenopodium album L.) control in field corn (Zea mays L.)" XP002128425 abstract & WEED TECHNOL. (1993), 7(4), 884-9 ,1993, | 1-8 |
| Y | DATABASE CROPU 'Online! Derwent International1998 KRAUSZ R F ET AL: "Evaluation of common waterhemp control with commercial and experimental herbicides in corn." retrieved from STN Database accession no. 1998-88418 XP002128426 abstract & RES.REP.NORTH CENT.WEED SCI.SOC. (54, 118-19, 1997) 1 TAB., Univ.Southern-Illinois | 1-8 |
| Y | WO 96 32013 A (CIBA GEIGY ;HUDETZ MANFRED (US); KIDDER DAN WORDEN (US); MILLIKEN) 17 October 1996 (1996-10-17) page 1 -page 10, paragraph 2 page 11, paragraph 1 - paragraph 2 page 11, paragraph 4 -page 12; claims 1-6 | 1-8 |
| Y | C TOMLIN (ED): "The Pesticide Manual, Tenth Edition", FARNHAM, GB XP002099499 ISBN: 0-948404-79-5 page 1335 -page 1341 | 1-8 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/05796

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | WO 95.05082 A (HOECHST SCHERING AGREVO GMBH ; DÖNN GUENTER (DE)) 23 February 1995 (1995-02-23) page 1 -page 2 page 4, paragraph 2 - paragraph 3; claims | 9,10 |
| Y | WO 97 36488 A (MONSANTO EUROPE SA ;BRANTS IVO (BE); GRAHAM WILLIAM (BE)) 9 October 1997 (1997-10-09) page 3, paragraph 3 -page 4, paragraph 3; claims; example 10 | 9,10 |
| X | DATABASE CROPU 'Online! Derwent International 1998 FISCHER D W ET AL: "Glufosinate - tolerant field corn weed management studies." retrieved from STN Database accession no. 1998-89461 XP002128427 abstract & RES.REP.NORTH CENT.WEED SCI.SOC. (54, 364-66, 1997) 1 TAB., Univ.Wisconsin | 1-8 |
| X | DATABASE CROPU 'Online! Derwent International 1998 ZOLLINGER R K ET AL: "Weed control in glufosinate tolerant corn." retrieved from STN Database accession no. 1998-88691 XP002128428 abstract & RES.REP.NORTH CENT.WEED SCI.SOC. (54, 162, 1997) 1 TAB., | 1-8 |
| X | DATABASE CROPU 'Online! Derwent International 1998 ANDERSON D D ET AL: "Weed control in Liberty Link corn at Lincoln, NE in 1997." retrieved from STN Database accession no. 1998-88680 XP002128429 abstract & RES.REP.NORTH CENT.WEED SCI.SOC. (54, 140-41, 1997) 1 TAB., Univ.Nebraska | 1-8 |
| | -/-- | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/05796

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| X | <p>DATABASE CROPU 'Online! Derwent International 1998 LYCAN D W ET AL: "Woolly cupgrass control in herbicide tolerant corn hybrids. Pontiac, Illinois, 1997." retrieved from STN Database accession no. 1998-88419 XP002128430 abstract & RES.REP.NORTH CENT.WEED SCI.SOC. (54, 120-21, 1997) 1 TAB., Univ.Illinois</p> <p>-----</p> | 1-8 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05796

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|---|--|
| WO 9809525 A | 12-03-1998 | AU 4209197 A CN 1229334 A EP 0930823 A | 26-03-1998 22-09-1999 28-07-1999 |
| EP 0569944 A | 18-11-1993 | DE 59309481 D EP 0891709 A HU 65436 A,B US 5461019 A US 5696051 A ZA 9303374 A | 06-05-1999 20-01-1999 28-06-1994 24-10-1995 09-12-1997 09-12-1993 |
| WO 9641537 A | 27-12-1996 | DE 19520839 A AU 704539 B AU 6222596 A BG 102104 A BR 9608673 A CA 2222959 A CZ 9703954 A EP 0831707 A HU 9802298 A JP 11508243 T PL 324007 A SK 166597 A US 5990047 A | 12-12-1996 29-04-1999 09-01-1997 31-08-1998 06-07-1999 27-12-1996 13-05-1998 01-04-1998 28-01-1999 21-07-1999 27-04-1998 08-07-1998 23-11-1999 |
| WO 9613163 A | 09-05-1996 | US 5506195 A AU 3670095 A ZA 9509192 A | 09-04-1996 23-05-1996 27-05-1996 |
| WO 9209608 A | 11-06-1992 | DE 4038430 A AT 170864 T CA 2094917 A DE 59109051 D EP 0559814 A ES 2121843 T HU 64678 A,B JP 6503313 T US 5478798 A US 5635450 A ZA 9109429 A | 04-06-1992 15-09-1998 02-06-1992 15-10-1998 15-09-1993 16-12-1998 28-02-1994 14-04-1994 26-12-1995 03-06-1997 01-06-1993 |
| WO 9632013 A | 17-10-1996 | AU 697026 B AU 5276396 A AU 9821898 A BR 9604943 A CA 2213498 A CN 1180993 A CZ 9703230 A EP 0820227 A HR 960162 A HU 9801577 A JP 11503438 T PL 322766 A SK 136697 A US 5981432 A ZA 9602877 A | 24-09-1998 30-10-1996 04-03-1999 09-06-1998 17-10-1996 06-05-1998 18-02-1998 28-01-1998 31-10-1997 30-11-1998 26-03-1999 16-02-1998 04-02-1998 09-11-1999 14-10-1996 |
| WO 9505082 A | 23-02-1995 | DE 4327056 A | 16-02-1995 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In ternational Application No

PCT/EP 99/05796

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9505082 A | | AT 172847 T | 15-11-1998 |
| | | AU 700325 B | 24-12-1998 |
| | | AU 7497994 A | 14-03-1995 |
| | | BR 9407237 A | 24-09-1996 |
| | | CA 2169282 A | 23-02-1995 |
| | | CN 1128938 A | 14-08-1996 |
| | | CZ 9600412 A | 15-05-1996 |
| | | DE 59407241 D | 10-12-1998 |
| | | EP 0714237 A | 05-06-1996 |
| | | ES 2124906 T | 16-02-1999 |
| | | HU 74593 A | 28-01-1997 |
| | | JP 9501179 T | 04-02-1997 |
| | | NZ 271372 A | 24-10-1997 |
| | | PL 312982 A | 27-05-1996 |
| | | US 5908810 A | 01-06-1999 |
| | | US 5739082 A | 14-04-1998 |
| | | ZA 9406038 A | 20-03-1995 |
| WO 9736488 A | 09-10-1997 | AU 712463 B | 04-11-1999 |
| | | AU 2504997 A | 22-10-1997 |
| | | BG 102804 A | 30-07-1999 |
| | | BR 9708457 A | 13-04-1999 |
| | | CA 2249332 A | 09-10-1997 |
| | | CN 1220579 A | 23-06-1999 |
| | | CZ 9802872 A | 13-01-1999 |
| | | EP 0889692 A | 13-01-1999 |
| | | PL 329125 A | 15-03-1999 |
| | | SK 129898 A | 11-02-1999 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05796

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A01N57/20 ///(A01N57/20, 47:36, 47:06, 43:90, 43:824, 43:80, 43:70, 43:50, 43:40, 43:10, 41:10, 39:04, 37:40, 37:22, 33:18)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | WO 98 09525 A (CIBA GEIGY AG ; LUTZ HANS PETER (CH); LEE BRUCE (DE); ZOSCHKE ANDRE) 12. März 1998 (1998-03-12) in der Anmeldung erwähnt | 1-7 |
| Y | Seite 1 -Seite 3, Absatz 4 Seite 9, letzter Absatz; Ansprüche 1,9,10 | 1-10 |
| Y | EP 0 569 944 A (HOECHST AG) 18. November 1993 (1993-11-18) Seite 2, Zeile 1 -Seite 3, Zeile 8; Ansprüche 1-3,9 | 1-8 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Januar 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/02/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Muellners, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05796

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| Y | WO 96 41537 A (HOECHST SCHERING AGREVO GMBH) 27. Dezember 1996 (1996-12-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 4 - Zeile 8 insbesondere die Herbizide B12, B15, B17, B19, B20, B23, B34, B36 und B38-B40 Seite 3, Zeile 4 -Seite 5, Zeile 7 Seite 6, Zeile 29 -Seite 7, Zeile 25 Seite 7, Zeile 26 -Seite 34, Zeile 18 Seite 58, Zeile 7 - Zeile 35 Seite 59, Zeile 26 -Seite 60, Zeile 9 Seite 60, Zeile 23 - Zeile 29; Ansprüche 1-21,24,28,31,33; Tabelle 8 | 1-8 |
| X | Seite 33, Zeile 11 - Zeile 24 Seite 61, Zeile 1 -Seite 62, Zeile 2; Ansprüche 22,23,32; Tabelle 11 | 1-8 |
| Y | --- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 128, no. 9, 2. März 1998 (1998-03-02) Columbus, Ohio, US; abstract no. 98937, BIESELER, BARBARA ET AL: "Maize selectivity of FOE 5043. Degradation of active ingredient by glutathione-S-transferases" XP002128422 Zusammenfassung & PFLANZENSCHUTZ-NACHR. BAYER (GER. ED.) (1997), 50(2), 117-142 ,1997, | 1-8 |
| Y | --- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 125, no. 5, 29. Juli 1996 (1996-07-29) Columbus, Ohio, US; abstract no. 51408, KAPPES, E. M. ET AL: "Mikado. A new option for weed control in corn" XP002128423 Zusammenfassung & GESUNDE PFLANZ. (1996), 48(4), 119-125 , | 1-8 |
| Y | --- WO 96 13163 A (ZENECA LTD) 9. Mai 1996 (1996-05-09) Seite 1 -Seite 3, Absatz 1; Ansprüche | 1-8 |
| | --- -/-- | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05796

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| Y, P | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 130, no. 2, 11. Januar 1999 (1999-01-11) Columbus, Ohio, US; abstract no. 11523, LAZO, M. ET AL: "Isoxaflutole, a new corn herbicide from Rhone-Poulenc" XP002128424 Zusammenfassung | 1-8 |
| Y | & ACTAS - CONGR., SOC. ESP. MALHERBOL. (1997), 383-387 PUBLISHER: SOCIEDAD ESPANOLA DE MALHERBOLOGIA, LLEIDA, SPAIN. | |
| Y | WO 92 09608 A (BASF AG) 11. Juni 1992 (1992-06-11) Seite 1, Zeile 5 - Zeile 12 Seite 2, Zeile 14 -Seite 3, Zeile 9 Tabelle 1, Verbindungen Nr. 3 und 7 Seite 23, Zeile 18 -Seite 25 | 1-8 |
| Y | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 121, no. 1, 4. Juli 1994 (1994-07-04) Columbus, Ohio, US; abstract no. 3181, MYERS, MARK G. ET AL: "Triazine-resistant common lambs-quarters (Chenopodium album L.) control in field corn (Zea mays L.)" XP002128425 Zusammenfassung & WEED TECHNOL. (1993), 7(4), 884-9 ,1993, | 1-8 |
| Y | DATABASE CROPU 'Online! Derwent International1998 KRAUSZ R F ET AL: "Evaluation of common waterhemp control with commercial and experimental herbicides in corn." retrieved from STN Database accession no. 1998-88418 XP002128426 Zusammenfassung & RES.REP.NORTH CENT.WEED SCI.SOC. (54, 118-19, 1997) 1 TAB., Univ.Southern-Illinois | 1-8 |
| Y | WO 96 32013 A (CIBA GEIGY ;HUDETZ MANFRED (US); KIDDER DAN WORDEN (US); MILLIKEN) 17. Oktober 1996 (1996-10-17) Seite 1 -Seite 10, Absatz 2 Seite 11, Absatz 1 - Absatz 2 Seite 11, Absatz 4 -Seite 12; Ansprüche 1-6 | 1-8 |

-/--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05796

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| Y | C TOMLIN (ED): "The Pesticide Manual, Tenth Edition", FARNHAM, GB XP002099499 ISBN: 0-948404-79-5 Seite 1335 -Seite 1341 --- | 1-8 0 |
| Y | WO 95 05082 A (HOECHST SCHERING AGREVO GMBH ;DONN GUENTER (DE)) 23. Februar 1995 (1995-02-23) Seite 1 -Seite 2 Seite 4, Absatz 2 - Absatz 3; Ansprüche --- | 9,10 |
| Y | WO 97 36488 A (MONSANTO EUROPE SA ;BRANTS IVO (BE); GRAHAM WILLIAM (BE)) 9. Oktober 1997 (1997-10-09) Seite 3, Absatz 3 -Seite 4, Absatz 3; Ansprüche; Beispiel 10 --- | 9,10 |
| X | DATABASE CROPU 'Online! Derwent Internaional 1998 FISCHER D W ET AL: "Glufosinate - tolerant field corn weed management studies." retrieved from STN Database accession no. 1998-89461 XP002128427 Zusammenfassung & RES.REP.NORTH CENT.WEED SCI.SOC. (54, 364-66, 1997) 1 TAB., Univ.Wisconsin --- | 1-8 |
| X | DATABASE CROPU 'Online! Derwent Intwernational 1998 ZOLLINGER R K ET AL: "Weed control in glufosinate tolerant corn." retrieved from STN Database accession no. 1998-88691 XP002128428 Zusammenfassung & RES.REP.NORTH CENT.WEED SCI.SOC. (54, 162, 1997) 1 TAB., --- | 1-8 |
| X | DATABASE CROPU 'Online! Derwent International 1998 ANDERSON D D ET AL: "Weed control in Liberty Link corn at Lincoln, NE in 1997." retrieved from STN Database accession no. 1998-88680 XP002128429 Zusammenfassung & RES.REP.NORTH CENT.WEED SCI.SOC. (54, 140-41, 1997) 1 TAB., Univ.Nebraska --- | 1-8 |
| | --- | -/-- |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05796

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---|--------------------|
| X | <p>DATABASE CROPU 'Online! Derwent International 1998 LYCAN D W ET AL: "Woolly cupgrass control in herbicide tolerant corn hybrids. Pontiac, Illinois, 1997." retrieved from STN Database accession no. 1998-88419 XP002128430 Zusammenfassung & RES.REP.NORTH CENT.WEED SCI.SOC. (54, 120-21, 1997) 1 TAB., Univ.Illinois</p> | 1-8 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/05796

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|---|--|
| WO 9809525 A | 12-03-1998 | AU 4209197 A CN 1229334 A EP 0930823 A | 26-03-1998 22-09-1999 28-07-1999 |
| EP 0569944 A | 18-11-1993 | DE 59309481 D EP 0891709 A HU 65436 A, B US 5461019 A US 5696051 A ZA 9303374 A | 06-05-1999 20-01-1999 28-06-1994 24-10-1995 09-12-1997 09-12-1993 |
| WO 9641537 A | 27-12-1996 | DE 19520839 A AU 704539 B AU 6222596 A BG 102104 A BR 9608673 A CA 2222959 A CZ 9703954 A EP 0831707 A HU 9802298 A JP 11508243 T PL 324007 A SK 166597 A US 5990047 A | 12-12-1996 29-04-1999 09-01-1997 31-08-1998 06-07-1999 27-12-1996 13-05-1998 01-04-1998 28-01-1999 21-07-1999 27-04-1998 08-07-1998 23-11-1999 |
| WO 9613163 A | 09-05-1996 | US 5506195 A AU 3670095 A ZA 9509192 A | 09-04-1996 23-05-1996 27-05-1996 |
| WO 9209608 A | 11-06-1992 | DE 4038430 A AT 170864 T CA 2094917 A DE 59109051 D EP 0559814 A ES 2121843 T HU 64678 A, B JP 6503313 T US 5478798 A US 5635450 A ZA 9109429 A | 04-06-1992 15-09-1998 02-06-1992 15-10-1998 15-09-1993 16-12-1998 28-02-1994 14-04-1994 26-12-1995 03-06-1997 01-06-1993 |
| WO 9632013 A | 17-10-1996 | AU 697026 B AU 5276396 A AU 9821898 A BR 9604943 A CA 2213498 A CN 1180993 A CZ 9703230 A EP 0820227 A HR 960162 A HU 9801577 A JP 11503438 T PL 322766 A SK 136697 A US 5981432 A ZA 9602877 A | 24-09-1998 30-10-1996 04-03-1999 09-06-1998 17-10-1996 06-05-1998 18-02-1998 28-01-1998 31-10-1997 30-11-1998 26-03-1999 16-02-1998 04-02-1998 09-11-1999 14-10-1996 |
| WO 9505082 A | 23-02-1995 | DE 4327056 A | 16-02-1995 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05796

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 9505082 A | | AT 172847 T | 15-11-1998 |
| | | AU 700325 B | 24-12-1998 |
| | | AU 7497994 A | 14-03-1995 |
| | | BR 9407237 A | 24-09-1996 |
| | | CA 2169282 A | 23-02-1995 |
| | | CN 1128938 A | 14-08-1996 |
| | | CZ 9600412 A | 15-05-1996 |
| | | DE 59407241 D | 10-12-1998 |
| | | EP 0714237 A | 05-06-1996 |
| | | ES 2124906 T | 16-02-1999 |
| | | HU 74593 A | 28-01-1997 |
| | | JP 9501179 T | 04-02-1997 |
| | | NZ 271372 A | 24-10-1997 |
| | | PL 312982 A | 27-05-1996 |
| | | US 5908810 A | 01-06-1999 |
| | | US 5739082 A | 14-04-1998 |
| | | ZA 9406038 A | 20-03-1995 |
| WO 9736488 A | 09-10-1997 | AU 712463 B | 04-11-1999 |
| | | AU 2504997 A | 22-10-1997 |
| | | BG 102804 A | 30-07-1999 |
| | | BR 9708457 A | 13-04-1999 |
| | | CA 2249332 A | 09-10-1997 |
| | | CN 1220579 A | 23-06-1999 |
| | | CZ 9802872 A | 13-01-1999 |
| | | EP 0889692 A | 13-01-1999 |
| | | PL 329125 A | 15-03-1999 |
| | | SK 129898 A | 11-02-1999 |